

---

# **Synthese und Funktionalisierung von amphiphilen Blockcopolymeren zur Herstellung Stimulus-responsiver und biologisch-inspirierter Membranen**

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation  
von  
Sebastian Schöttner**

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2019

---

---

Tag der Einreichung: 08. Juli 2019  
Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober 2019

Sebastian Schöttner: „Synthese und Funktionalisierung von amphiphilen Blockcopolymeren zur Herstellung Stimulus-responsiver und biologisch-inspirierter Membranen“

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2019

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-85992

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober 2019

Veröffentlicht unter CC BY 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

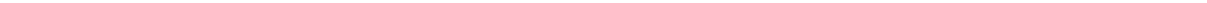




---

*Always and Forever*

---



---

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei in der Zeit von September 2015 bis April 2019 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

**Wissenschaftliche Artikel:**

1. S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei  
Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based Amphiphilic Block Copolymers for High Water Flux Membranes and Ceramic Templates  
*Macromolecules*, **2016**, 49 (19), 7286-7295.
2. S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei  
Ferrocene-Modified Block Copolymers for the Preparation of Smart Porous Membranes  
*Polymers*, **2017**, 9 (10), 491.  
(Special Issue: Polymers and Block Copolymers at Interfaces and Surfaces)
3. S. Schöttner, M. Brodrecht, E. Uhlein, C. Dietz, H. Breitzke, A. Tietze, G. Buntkowsky, M. Gallei  
Amine-Containing Block Copolymers for the Bottom-Up Preparation of Functional Porous Membranes  
*Macromolecules* **2019**, 52, 2631-2641.

**Vorträge:**

4. S. Schöttner, M. Gallei  
New Functional Blockcopolymer Based Membranes with a Variety of Functionalization Opportunities  
*254<sup>th</sup> ACS National Meeting 2017* in Washington D.C, USA.
  5. S. Schöttner, M. Gallei  
Synthesis and Preparation of Ferrocene Containing Amphiphilic Block Copolymers for Smart Redox-Responsive Membranes  
*World Polymer Congress 2018* in Cairns, Australien.
  6. S. Schöttner, C. Rüttiger, T. Winter, M. Gallei  
Functional Polymers for the Preparation of Porous Architectures: From Grafting-From to Block Copolymer and Particle Self-Assembly  
*Materials, Science and Engineering 2018* in Darmstadt.
-

---

## Poster:

7. S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei  
Preparation of porous functional films by microphase separation of block copolymers  
*80<sup>th</sup> Prague Meeting on Macromolecules 2016* in Prag, Tschechien.
8. S. Schöttner, C. Rüttiger, H.-J. Schaffrath, M. Biesalski, M. Gallei  
Paper-Based Block Copolymer and Functional Polymer membranes  
*Progress in Paper Physics Conference Proceedings 2016* in Darmstadt.
9. S. Schöttner, S. Vowinkel, T. Winter, M. Gallei  
Kolloid und Blockcopolymer basierte Template zur Herstellung isoporöser, hochgeordneter Membranen  
*DECHEMA Advanced Materials 2016* in Darmstadt.
10. S. Schöttner, L. Steinacker, C. Trautmann, M. E. Toimil-Molares, A. Tietze, M. Gallei  
Functionalization of nano pores using metal-polymer hybrids  
*iNAPO Conference 2017* in Darmstadt.
11. S. Schöttner, S. Vowinkel, T. Winter, M. Gallei  
Kolloid- und Blockcopolymer-basierte Template zur Herstellung isoporöser, hochgeordneter Membranen  
*29. Darmstädter Kunststoff-Kolloquium „Funktionale polymerbasierte Hybridwerkstoffe“ 2017* in Darmstadt.
12. S. Schöttner, M. Gallei  
Functionalization of Porous Polymer Materials with Redox-Responsive Moieties  
*254<sup>th</sup> ACS National Meeting 2017* in Washington D.C, USA.
13. S. Schöttner, M. Gallei  
Synthesis and Preparation of Ferrocene Containing Amphiphilic Block Copolymers for Smart Redox-Responsive Membranes  
*World Polymer Congress 2018* in Cairns, Australien.
14. S. Schöttner, C. Rüttiger, T. Winter, M. Gallei  
Functional Polymers for the Preparation of Porous Architectures: From Grafting-From to Block Copolymer and Particle Self-Assembly  
*Materials, Science and Engineering 2018* in Darmstadt.

## Wissenschaftliche Artikel die im Rahmen von nationalen und internationalen Kooperationen veröffentlicht worden sind:

15. T. Gutmann, B. Kumari, L. Zhao, H. Breitzke, S. Schöttner, C. Rüttiger, M. Gallei,  
DNP Signal Amplification as Sensitive Probe for Specific Functionalization of Complex Paper Substrates  
*J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121 (7), pp 3896-3903. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11751
-

- 
16. J. von Irmer, S. Vowinkel, D. Scheid, S. Schöttner, C. Rüttiger, M. Appold, M. Gallei  
Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Electrochemically Responsive  
Cobalt Methacrylates  
*Polymer*, **2017**, 122, 303-311. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.06.062
  17. B. Kuttich, I. Grillo, S. Schöttner, M. Gallei, B. Stühn  
Polymer conformation changes in nanoscopic soft confinement  
*Soft Matter*, **2017**, 13, 6709-6717. DOI: 10.1039/C7SM01179B
  18. C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, G. Cherkashinin, B. Kuttich, B. Stühn,  
M. Gallei  
Metallopolymer-Based Block Copolymers for the Preparation of Porous and Redox-  
Responsive Materials  
*ACS Applied Materials and Interfaces*, **2018**, 10, 4018-4030.  
DOI: 10.1021/acsami.7b18014
  19. O. Mergel, S. Schneider, R. Tiwari, P. T. Kühn, M. C. A. Stuart, S. Schöttner,  
M. de Kanter, C. Janzen, U. Simon, M. Gallei, D. Wöll, P. van Rijn, F. A. Plamper  
Cargo Shuttling by Electrochemical Switching of Core-Shell Microgels Obtained by a  
Facile One-Shot Polymerization  
*Chemical Science*, **2019**, 10, 1844-1856. DOI: 10.1039/C8SC04369H
  20. C. Rüttiger, L. Gemmer, S. Schöttner, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei  
Preparation and Self-Assembly of Polyferrocenyldimethylsilane-Containing Tri- and  
Pentablock Terpolymers  
*Journal of Organometallic Chemistry* **2019**, 882, 80-89.  
DOI: 10.0.3.248/j.jorganchem.2019.01.001
-

---

## Danksagung

---

Als Erstes möchte ich mich bei Herrn *Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei* und Herrn *Prof. Dr. Matthias Rehahn* bedanken, dass Sie mir die Promotion mit einem so spannenden Forschungsthema ermöglicht haben.

Insbesondere gilt mein Dank meinem Doktorvater Herrn *Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei*, der mich seit meinem ersten Praktikum im Arbeitskreis bis zum Ende meiner Doktorarbeit stets durch seine exzellente Betreuung mit Anregungen und Kritik unterstützt hat. Darüber hinaus verdanke ich ihm, dass ich an vielfältigen Projekten und Kooperationen sowie auf einigen internationalen Konferenzen mitwirken durfte. Ich habe die gemeinsame Zeit sehr geschätzt und wünsche Dir nur das Beste für deinen weiteren Weg.

Bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich mich für die tolle Zeit, die Unterstützung bei vielen Fragestellungen und den vielen gemeinsamen Erlebnissen bedanken. Die stets gute und humorvolle Stimmung werde ich nie vergessen.

Ein großes Dankeschön geht an *Dr. Christian Rüttiger* und *Michael Appold* für die gemeinsame Zeit im Zufallslabor #432 unter der lieblichen Beschallung durch Kygo. Insbesondere das Selfie mit unserem Idol wird mir immer in Erinnerung bleiben. Bei *Jonas von Irmer* möchte ich mich speziell für die Erstellung der besten Playlist bedanken, welche mir jeden Freitag den Tag versüßt.

Für die Unterstützung im Rahmen der Betreuung eines Praktikums sowie der Bachelor- oder Master-Thesis bedanke ich mich bei meinen Schützlingen *Thilo Hetzke*, *Mattes Holsten*, *Jannik Mayer*, *Lilia Proskurjakov* und *Rimjhim Hossain*.

Für die Hilfe bei diversen analytischen Fragestellungen möchte ich mich besonders bei Frau *Marion Trautmann*, Herr *Dr. Matthias Wittemann* und Herr *Dr. Stefan Lauterbach* bedanken.

Einen besonderen Dank geht an Frau *Cornelia Gräfin*, welche mir bei jeglicher bürokratischen Fragestellung stets mit guter Laune zur Seite stand.

Für die Unterstützung bei verschiedenen Messungen möchte ich mich bei den Arbeitskreisen von *Prof. Dr. Markus Biesalski*, *Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen*, *Prof. Dr. Gerd Buntkowsky* und *Prof. Dr. Robert Stark* bedanken. Speziell möchte ich mich hierbei bei *Dr. Sabrina Mehlhase*, *Nicole Herzog*, *Dr. Martin Brodrecht* und *Dr. Christian Dietz* bedanken.

Auch möchte ich mich bei *Dr. Martin Brodrecht* und *Dr. Steffen Vowinkel* bedanken, mit denen ich bereits seit der Schulzeit so einige schöne Erlebnisse innerhalb und außerhalb der Uni teilen durfte. #HeinheimerStraße

---

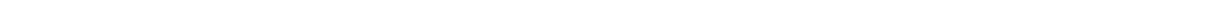
---

Weiterhin bedanke ich mich ganz herzlich bei *Dr. Christian Rüttiger*, *Dr. Steffen Vowinkel* und *Tamara Winter*, die beim Korrekturlesen meiner Arbeit vermutlich viel Zeit und so einige Rotstifte investiert haben.

Darüber hinaus möchte ich mich bei vielen Freunden bedanken, die mich stets unterstützt haben und mich bei so manch stressigen Tagen während des Studiums aufgefangen haben. Ich bin sehr dankbar für solch tolle Freunde: *Dr. Martin Brodrecht*, *Jens Hartmann*, *Milka Petrovic*, *Annkatriin Theiß*, *Marco Boywitt*, *Dr. Steffen Vowinkel*, *Elvir Sabic*, *Tamara Winter*, *Dr. Christian Rüttiger*, *Nadja Käßpler*, *Andre Barg*, *Nina Barg*, *Marco Nowak* und *Jan Dittrich*.

Der größte Dank geht an meine Eltern, *Christel* und *Ingolf*, an meine Schwester *Katrin* und an meine Freundin *Anielen Halda Ribeiro*, die mich immer unterstützt haben und auf die ich immer zählen kann. Dieser Rückhalt ist mir sehr wichtig und ich bin froh, so eine tolle Familie und liebevolle Freundin zu haben. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

---





---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>iii</b>
<b>1. .... Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. .... Stand der Forschung</b>	<b>5</b>
2.1. Membranen	5
2.2. Blockcopolymere: Potential und Anwendung	12
2.2.1. Industriell genutzte Blockcopolymere und deren Anwendung	13
2.2.2. Blockcopolymere in der Nanotechnologie	16
2.3. Kontrollierte Polymerisationsverfahren	22
2.3.1. Anionische Polymerisation	22
2.3.2. Radikalische Polymerisation unter Atom-Transfer (ATRP)	28
2.4. Mikrophasenseparation	32
2.4.1. Thermodynamik der Phasenseparation	32
2.4.2. Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren	35
2.5. Blockcopolymermembranen	41
2.5.1. Löslichkeitsparameter	41
2.5.2. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymermembranen	43
2.5.3. SNIPS Prozess	48
2.5.4. Stimulus-responsive Blockcopolymermembranen	57
2.5.5. Postfunktionalisierungsmöglichkeiten von Blockcopolymermembranen	62
<b>3. .... Aufgabenstellung</b>	<b>65</b>
<b>4. .... Kumulativer Teil der Arbeit</b>	<b>67</b>
4.1. Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)-basierte amphiphile Blockcopolymere für die Herstellung von Membranen mit hohem Wasserfluss und keramischen Templaten	67
4.2. Ferrocen-modifizierte Blockcopolymere für die Herstellung von smarten, porösen Membranen	80
4.3. Amin-haltige Blockcopolymere für die <i>Bottom-Up</i> Herstellung von funktionalen porösen Membranen	97
<b>5. .... Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>110</b>

---

<b>6.....Abbildungsverzeichnis</b>	<b>113</b>
<b>7.....Verzeichnis der Schemata</b>	<b>119</b>
<b>8.....Tabellenverzeichnis</b>	<b>119</b>
<b>9.....Literaturverzeichnis</b>	<b>120</b>
<b>10. ...Erklärungen</b>	<b>a</b>
10.1. Erklärung zur Dissertation	a
10.2. Erklärung zur Übereinstimmung	b
10.3. Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen	c
10.4. Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen	d

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

$[M]$	Monomerkonzentration in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$[M_0]$	Monomerkonzentration zum Zeitpunkt $t=0$ in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$[M_t]$	Monomerkonzentration zum Zeitpunkt $t$ in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$[P^*]$	Konzentration der aktiven Kettenenden in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$A$	Stoffspezifischer Parameter des FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameters in K
$a_0$	Mittlerer Grenzflächenbedarf in $\text{m}^2$
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i> )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminiumoxid
A(R)GET	engl. <i>activators (re)generated by electron transfer</i>
ATRP	Radikalische Polymerisation unter Atom-Transfer (engl. <i>atom transfer radical polymerization</i> )
$B$	Stoffspezifischer Parameter des FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameters
BCN	Borcarbonitrid
BN	Bornitrid
BOC	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
bpy	2,2'-Bipyridin
BuLi	Butyllithium
$\text{CF}_4$	Tetrafluorkohlenstoff
$\text{CHCl}_3$	Chloroform
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration (engl. <i>critical micelle concentration</i> )
$\text{CO}_2$	Kohlenstoffdioxid
CV	Cyclovoltammetrie
Cyclam-B	4,11-Dimethyl-1,4,8,11-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan
$d$	Abstand von Domänen in m
$D$	Dispersitätsindex
$\text{D}_3$	Hexamethylcyclotrisiloxan
$d[M]$	Veränderung der Konzentration des Monomers $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\delta_D$	HANSEN-Löslichkeitsparameter für die LONDON-Wechselwirkungen in $\text{MPa}^{0,5}$
$\Delta G_M$	Freie Mischungsenthalpie in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\delta_H$	HANSEN-Löslichkeitsparameter für die Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{MPa}^{0,5}$
$\Delta G_M$	Mischungsenthalpie in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\delta_P$	HANSEN-Löslichkeitsparameter für die dipolaren Wechselwirkungen in MPa <sup>0,5</sup>
$\Delta p$	Angelegte Druckdifferenz in Pa
$\Delta S_M$	Mischungsentropie in J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
$\delta_T$	HILDEBRANDT-Löslichkeitsparameter in MPa <sup>0,5</sup>
$D_i$	Porengröße der Membran i in m
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSB	1,1'-Dimethylsilacyclobutan
dNbpy	4,4'-Di-5-nonyl-2,2'-bipyridin
DOX	Dioxan
DPE	1,1'-Diphenylethylen
DPHLi	1,1'-Diphenylhexyllithium
$dt$	Veränderung der Zeit in s
$dV$	Veränderung des Volumens in m <sup>3</sup>
$\varepsilon_{AA}$	Wechselwirkungsenergie der identischen Polymere A in J
$\varepsilon_{AB}$	Wechselwirkungsenergie zwischen den Polymeren A und B in J
eATRP	elektrochemische ATRP
$\varepsilon_{BB}$	Wechselwirkungsenergie der identischen Polymere A in J
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
EIPS	Verdampfungsinduzierte Phasenseparation (engl. <i>evaporation induced phase separation</i> )
ESEM	<i>Environmental</i> Rasterelektronenmikroskopie (engl. <i>environmental scanning electron microscopy</i> )
G	Gyroidmorphologie
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HEMA-TMS	2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat
HPL	Hexagonal perforierte Lamellenstruktur
ICAR	engl. <i>initiators for continuous activator regeneration</i>
ISL	engl. <i>intermediate segregation limit</i>
K	Kugelmorphologie
$k_{act}$	Aktivierungsgeschwindigkeitskonstante in L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
$k_{app}$	Apparente Geschwindigkeitskonstante in s <sup>-1</sup>
$k_B$	BOLTZMANN-Konstante

$K_{cp}$	Morphologie der dicht gepackten Kugelstruktur
$k_{deact}$	Deaktivierungsgeschwindigkeitskonstante in $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_i$	Geschwindigkeitskonstante der Initiierung in $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_p$	Geschwindigkeitskonstante der Propagation in $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_t$	Geschwindigkeitskonstante der Terminierung in $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$l$	Länge einer Pore in m
L	Ligand
$l_c$	Konturlänge in m
LCST	Untere kritische Lösungstemperatur (engl. <i>lower critical solution temperature</i> )
LiCl	Lithiumchlorid
$l_k$	Kuhn-Länge in m
$l_p$	Persistenzlänge in m
Me <sub>6</sub> TREN	Tris(2-dimethylaminoethyl)amin
MeOH	Methanol
MFT	engl. <i>mean-field-theory</i>
MMA	Methymethacrylat
$M_n$	Zahlenmittleres Molekulargewicht in $g \cdot mol^{-1}$
Mt <sup>m</sup>	Übergangsmetall der Oxidationsstufe m
$M_w$	Gewichtsmittleres Molekulargewicht in $g \cdot mol^{-1}$
N	Polymerisationsgrad
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
NIPS	Nicht-Lösungsmittel induzierten Phaseninversion (engl. <i>non-solvent induced phase separation</i> )
NMP	Nitroxid-vermittelte Polymerisation (engl. <i>nitroxide-mediated polymerization</i> )
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> )
ODT	engl. <i>order disorder transition</i>
OsO <sub>4</sub>	Osmiumtetroxid
$P$	Packungsparameter
$p$	Druck in Pa
$P^*$	Aktives Kettenende
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
PAA	Polyacrylsäure

PAm	Polyamid
PAN	Polyacrylnitril
PB	Polybutadien
PC	Polycarbonat
PCEMA	Poly(2-cinnamoylethylmethacrylat)
PDB	Poly(norbonen-decaboran)
PDHPMA	Poly(2,3-dihydroxypropylmethacrylat)
PDMA	Poly( <i>N,N</i> -dimethylacrylamid)
PDMAEMA	Poly( <i>N,N</i> -dimethylaminoethylmethacrylat)
PEO	Polyethylenoxid
PEG	Polyethylenglycol
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
PFMMA	Polyferrocenylmethylmethacrylat
PFS	Poly(1,1'-dimethylsilaferrocenophan)
PHEMA	Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)
PI	Polyisopren
PIm	Polyimid
PLA	Polylactid
PMDETA	<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMVS	Polymethylvinylsilazan
P <sub>n</sub>	Polymerkette
PNB	Polynorbornen
PNiPAM	Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamid)
PPO	Polypropylenoxid
PPS	Polypropylensulfid
PS	Polystyrol
PSf	Polysulfon
PtBS	Poly( <i>tert</i> -butylstyrol)
PTMSS	Poly(4-trimethylsilylstyrol)
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVSZ	Polyvinylsilazan
<i>R</i>	Universelle Gaskonstante
<i>r</i>	Radius der Pore in nm

RAFT	Reversible Additions Fragmentierungs Kettenübertragungs- (engl. <i>reversible addition-fragmentation chain transfer</i> ) Polymerisation
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RIE	Reaktive Ionenätzung (engl. <i>reactive ion etching</i> )
SARA	engl. <i>Supplemental Activation Reduction Agent</i>
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung (engl. <i>small-angle X-ray scattering</i> )
SCFT	engl. <i>Self-consistent field theory</i>
SET	Ein-Elektronentransfer (engl. <i>single electron transfer</i> )
SiC	Siliciumcarbid
SiCN	Siliciumcarbonitrid
SIM <sup>2</sup> PLE	Spinodale Entmischungs-induzierte Makro- und Mikrophasenseparation mit anschließender Extraktion (engl. <i>spinodal decomposition induced macro- and mesophase separation plus extraction by rinsing</i> )
SiON	Siliciumoxynitrid
SNIPS	Selbstanordnungs- und Nicht-Lösungsmittel induzierter Phasenseparationsprozess (engl. <i>self-assembly and non-solvent induced phase separation</i> )
SSL	engl. <i>strong segregation limit</i>
$T$	Temperatur in K
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
TIPS	Thermisch induzierte Phasenseparation (engl. <i>thermally induced phase separation</i> )
TMS	Trimethylsilyloxy
TPE	Thermoplastisches Elastomer
TPU	Thermoplastisches Polyurethan
UV	Ultraviolett
$v$	Raktionsgeschwindigkeit in mol·s <sup>-1</sup> ·L
$\dot{V}$	Volumenfluss in m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup>
VIPS	Dampfinduzierte Phasenseparation (engl. <i>vapor induced phase separation</i> )
$w_i$	Gewichtsanteil der Komponente i in gew-%
WSL	engl. <i>weak segregation limit</i>
X	Halogen
$\chi_{AB}$	FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter

$X_p$	Umsatz in %
Z	Anzahl der nächsten Nachbarn
Zyl	Zylindermorphologie
$\eta$	Dynamische Viskosität in Pa·s
$\mu_i$	Chemisches Potential der Komponente i in J·mol <sup>-1</sup>
$\phi_i$	Volumenanteil der Komponente i in vol-%



---

## 1. Einleitung

---

Für das Überleben der Menschheit ist sauberes Trinkwasser von essentieller Bedeutung. Somit ist es nicht nur Grundlage unserer Gesundheit, sondern gleichzeitig für alle lebenswichtigen Körperfunktionen verantwortlich. Aufgrund des Klimawandels, der rasant steigenden Weltbevölkerung, der Verbesserung des Lebensstandards und dem damit verbundenen wachsenden Konsumverhalten, nimmt der weltweite Bedarf an Wasser dramatisch zu.<sup>[1, 2]</sup> Laut dem Weltwirtschaftsforum stellt der global steigende Bedarf an sauberem Wasser die größte Bedrohung für die Menschheit in den nächsten Jahrzehnten dar.<sup>[3]</sup> Dabei haben vor allem in Entwicklungsländern bereits jetzt 1,1 Milliarden Menschen keinen Zugang zu sauberem Trinkwasser. Die über das Wasser aufgenommenen Keime und Bakterien führen zu Krankheiten und Epidemien, wodurch jährlich über 2,2 Millionen Menschen ihr Leben verlieren.<sup>[4-6]</sup>

Weiterhin nimmt die Belastung des Grundwassers mit potenziell schädlichen Stoffen ebenfalls in Industrieländern, wie Deutschland, stetig zu. Dabei handelt es sich zumeist um Arzneimittelrückstände wie Diclofenac, Östrogene und verschiedenen Antibiotika, welche von herkömmlichen Kläranlagen nicht gefiltert bzw. abgebaut werden können und sich dadurch in verschiedenen Organismen akkumulieren.<sup>[7, 8]</sup> Um diesem Prozess entgegen zu wirken, muss zum einen die unsachgemäße Entsorgung von Arzneimitteln verhindert und zum anderen vorhandene Fremdstoffe effizienter aus dem Wasser entfernt werden. Für solche Trennoperationen werden neben der Destillation, der Desinfektion oder der Adsorption bevorzugt Membranverfahren eingesetzt. Im Vergleich zu den anderen Separationstechniken bietet die Verwendung von Membranen den Vorteil, dass die abgetrennten Stoffe weder thermisch noch chemisch oder biologisch verändert werden und insbesondere die zur Separation benötigten Energiemengen sehr gering sind.<sup>[9, 10]</sup>

Im Allgemeinen stellt eine Membran eine selektive Barriere zwischen zwei Phasen dar, welche den Stofftransport der in den Phasen enthaltenen Komponenten reguliert. Im menschlichen Körper ist jede Zelle von einer semipermeablen Membran umgeben, welche hochselektiv das Eindringen von lebenswichtigen Substanzen erlaubt und gleichzeitig schädliche Stoffe zurückhält. Eine solch hochselektive Membran konnte bisher künstlich noch nicht realisiert werden, jedoch werden synthetisch hergestellte Membranen vermehrt in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten verwendet. Im biomedizinischen Bereich werden Membranen bspw. für die Hämodialyse eingesetzt, welche das Überleben von über 2,5 Millionen Patienten mit chronischer Niereninsuffizienz tagtäglich sicherstellt.<sup>[11]</sup>

---

Industriell werden synthetische Membranen neben der einfachen Feststofffiltration, wie bspw. der Abtrennung von belebtem Schlamm bei der kommunalen Abwasserbehandlung, primär für die Entsalzung von Meerwasser eingesetzt.<sup>[9]</sup> Basierend darauf werden bspw. in der Region des Mittleren Ostens über 200 Millionen Liter an Trinkwasser pro Tag generiert und somit die Wasserversorgung gewährleistet.<sup>[11]</sup>

Die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von synthetischen Membranen sind Metalle, Keramiken und/oder Polymere, wodurch je nach Material maßgeblich die mechanischen Eigenschaften, die Verarbeitbarkeit sowie die thermische und chemische Widerstandsfähigkeit beeinflusst werden. Trotz geringerer thermischer Stabilität haben sich aufgrund der hervorragenden Verarbeitbarkeit und der günstigen Herstellung insbesondere Polymere für die Herstellung von Membranen etabliert.<sup>[12, 13]</sup> Künstlich erzeugte Polymermembranen können industriell über den einfach durchführbaren Prozess der Phaseninversion hergestellt werden.<sup>[14]</sup> Dabei wird eine konzentrierte Polymerlösung auf ein Substrat gerakelt und nach kurzer Verdampfungszeit (10 bis 100 Sekunden) in ein Fällbad eingetaucht. Die resultierenden Membranen charakterisieren sich durch eine dünne Oberfläche, welche ungeordnete und uneinheitlich große Poren besitzen und eine darunter liegende makroporöse Struktur aus demselben Material. Dieser asymmetrische Aufbau gewährleistet sowohl einen geringen Widerstand als auch einen hohen Durchfluss der zu filtrierenden Flüssigkeit. Weiterführend können synthetische Membranen in Abhängigkeit der Porengröße in unterschiedliche Kategorien differenziert werden. Mikrofiltrationsmembranen haben Poren in einer Größenordnung von bis zu einem Mikrometer und werden vorrangig zum Entfernen von Bakterien, Viren und Zellen verwendet. Daneben weisen Ultrafiltrationsmembranen kleinere Poren von 2 bis 50 Nanometern auf und können für die Abtrennung von kleineren Kolloiden, Proteinen und Makromolekülen eingesetzt werden. Bei Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen erfolgt die Trennung im Wesentlichen durch einen Größenausschluss. Nanofiltrationsmembranen haben sehr kleine Poren unterhalb von zwei Nanometern, was die Abtrennung von kleineren organischen Molekülen erlaubt. Besitzt die Membran hingegen keine mikroskopisch sichtbaren Poren wird von einer dichten Membran gesprochen, welche vor allem in der Umkehrosmose zur Entfernung von Ionen und somit zur Entsalzung von Meerwasser eingesetzt werden kann.<sup>[10, 13]</sup>

Die enorme Bedeutung von Membranen für die heutige Gesellschaft zeigen die zahlreichen Anwendungsbeispiele, welche durch die Entwicklung neuartiger und „intelligenter“ Materialien und Methoden in Zukunft noch deutlich ansteigen wird. Das Bestreben nach außerordentlich selektiven Membranen mit hohen Durchflussraten erfordert ein hohes Maß an Verständnis über die verwendeten Materialien, den zugrundeliegenden Bildungsprozessen

und der Wechselwirkungen der Membran mit den zu separierenden Stoffen. In den letzten Jahrzehnten konnten deutliche Fortschritte in der Entwicklung von porösen Polymermembranen unter der Verwendung von der besonderen Klasse der Blockcopolymeren erzielt werden.<sup>[11, 15, 16]</sup> Blockcopolymeren bestehen aus mindestens zwei unterschiedlichen Polymersegmenten, welche über eine kovalente Bindung miteinander verbunden sind. Die Befähigung dieser Polymere zur Selbstanordnung eröffnet neue Wege zur Herstellung von periodisch geordneten (Membran-)Materialien mit einheitlichen Domänenengrößen im Bereich von 10 bis 100 Nanometern über eine *Bottom-Up*-Strategie.<sup>[17]</sup> Demgegenüber stoßen *Top-Down*-Verfahren, wie die Nanolithographie, bei der Realisierung von sehr kleinen Domänenengrößen an physikalische Grenzen, sodass ein großes Interesse an der Erforschung und Weiterentwicklung von *Bottom-Up*-Systemen besteht.<sup>[18-21]</sup>

Durch die Kombination der Selbstanordnung von Blockcopolymeren und der Phaseninversion konnten PEINEMANN *et al.* im Jahre 2007 von asymmetrischen Membranen mit einer hochgeordneten Porenstruktur auf der Oberfläche berichten, wie schematisch in Abbildung 1 dargestellt.<sup>[22]</sup>



**Abbildung 1:** Die Kombination der Selbstanordnung von Blockcopolymeren und der Phaseninversion führt zur Ausbildung einer hochgeordneten Anordnung von Poren auf der Oberfläche einer Membran. Mit Genehmigung verwendet. Copyright © 2019, [www.gallei-lab.com](http://www.gallei-lab.com).

Die resultierende Porengröße kann durch verschiedene Blockcopolymerparameter wie der Kettenlänge und der Zusammensetzung gezielt eingestellt werden.<sup>[23]</sup> Die hohe Anzahl der einheitlichen Poren steigert die Effizienz der Membran und erlaubt eine präzise größenselektive Abtrennung von Substanzen wie bspw. von Polymeren mit unterschiedlichen Molekulargewichten.<sup>[24]</sup> Unter der Verwendung von „intelligenten“ Ausgangsmaterialien, wie den sogenannten Stimulus-responsiven Polymeren, gelang es, das Anwendungsspektrum von Blockcopolymermembranen erheblich zu steigern. Solche Polymere sind in der Lage, ihre physikalischen Eigenschaften, bspw. die Kettenkonformation oder die Ladungsdichte, in Folge eines externen Reizes, wie dem pH-Wert oder der Temperatur, zu verändern. Dadurch konnte

---

bspw. eine gezielte Abtrennung von geladenen Molekülen (bspw. Proteinen) aufgrund der entstehenden Ladungen in den Poren der Membran ermöglicht werden.<sup>[25, 26]</sup>

Das noch junge Forschungsfeld der über die Phaseninversion hergestellten Blockcopolymermembranen wird von vielen Arbeitsgruppen intensiv untersucht und ist aufgrund der einfachen Implementierung in bereits bestehenden industriellen Prozessen besonders attraktiv. Für die sich in der Zukunft stellenden gesellschaftlichen Herausforderungen in der Wasseraufbereitung könnten solche Membranen einen entscheidenden Beitrag leisten. Hierfür wichtige Schritte sind die Optimierung des Membranbildungsprozesses und insbesondere die Entwicklung von Blockcopolymeren mit neuen Funktionalitäten, welche bspw. durch die Auswahl an Monomeren oder die Postfunktionalisierung der Polymere oder der Membranen erhalten werden können, um das große Potenzial solcher Membranen zu verwirklichen.

---

## 2. Stand der Forschung

---

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen sowie der aktuelle Stand der Forschung zu den in dieser Arbeit relevanten Themen dargelegt. Zunächst werden in Kapitel 2.1 allgemein die verschiedenen Arten von synthetischen Membranen und ihre heutige Anwendung vorgestellt. Anschließend werden in Kapitel 2.2 die Polymerklasse der Blockcopolymere eingeführt und deren Anwendungen in der Industrie und der Nanotechnologie aufgezeigt. Die Synthese solcher Blockcopolymere über kontrollierte Polymerisationsverfahren, vor allem der anionischen Polymerisation, wird in Kapitel 2.3 beleuchtet. Aufgrund der immensen Bedeutung für diese Arbeit wird in Kapitel 2.4 auf die Mikrophasenseparation sowohl in Lösung als auch in der Festphase eingegangen. Abschließend wird in Kapitel 2.5 der Fokus auf die Herstellungsverfahren von Blockcopolymermembranen gelegt. Der in dieser Arbeit verwendete Membranbildungsprozess und die neuesten Erkenntnisse sowie Möglichkeiten zur gezielten Postfunktionalisierung und deren Anwendungen werden hierfür im Detail beschrieben.

### 2.1. Membranen

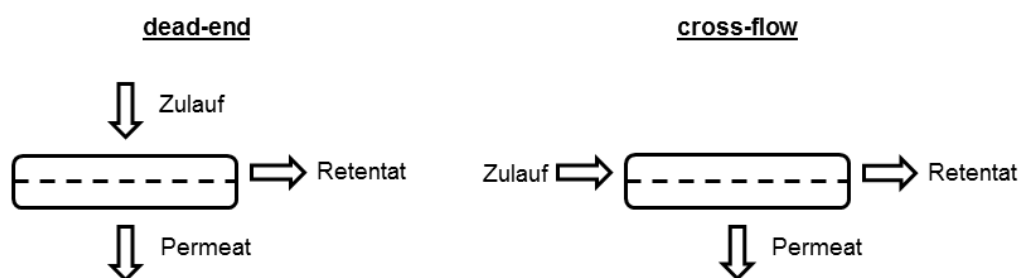
Den hohen Stellenwert von Membranen in unserer Welt beweisen biologische Membranen tagtäglich, indem diese überaus effizient und hochselektiv den Stofftransport in jeder Zelle im menschlichen Körper regulieren und so das Eindringen wichtiger, benötigter Teilchen ermöglichen und gleichzeitig den Befall der Zelle durch schädliche Stoffe verhindern. Diese herausragende Leistung der Membranen ist essentiell für die Entwicklung und das Überleben der Menschheit.<sup>[27]</sup> Ebenso sind synthetische Membranen aus der heutigen Gesellschaft, welche für Stoffseparationsprozesse, wie der Aufarbeitung von Wasser eingesetzt werden, nicht mehr wegzudenken. Die Erforschung und Anwendung solcher Nanomaterialien hat in den letzten Jahrzehnten enorm an Bedeutung gewonnen.<sup>[10, 20, 28, 29]</sup>

Die Entwicklung von synthetischen Membranen hat in der Geschichte mehrere Meilensteine durchlaufen. Sei es die Entdeckung des Phänomens der Osmose von NOILETT im Jahre 1748<sup>[30]</sup>, die Arbeiten um 1855 von FICK<sup>[31]</sup> zu den Diffusionsgesetzmäßigkeiten mit der allerersten synthetischen Membran auf Basis von Nitrocellulose<sup>[28]</sup> oder der Entwicklung von asymmetrischen anorganischen Membranen über den Sol-Gel-Prozess, welche in den 1940er Jahren unter anderem zur Anreicherung von Uran verwendet wurden.<sup>[10, 31]</sup> In den 1960er Jahren wurden durch die Arbeiten von LOEB und SOURIRAJAN asymmetrische Membranen über die sogenannte Phaseninversion auf der Basis von Celluloseacetat entwickelt. Diese konnten

erstmalig für die effiziente Entsalzung von Meerwasser verwendet werden und stellten dadurch einen Durchbruch in der Entwicklung von synthetischen Membranen dar.<sup>[32]</sup> Generell basiert das Trennprinzip einer Membran auf der unterschiedlichen Selektivität von mindestens einer Komponente eines Stoffmengengemisches. Die Triebkraft der Separation ist meistens ein angelegter Druck, kann aber auch ein angelegtes elektrisches Feld, ein Konzentrations- oder ein Temperaturunterschied sein.<sup>[33]</sup>

Für eine Trennung von Gasen kommen verschiedene Trennmechanismen, abhängig von der Porengröße der zugrundeliegenden Membran, zu tragen. Einerseits kann die Trennung in einer symmetrisch porösen Membran über den sogenannten KNUDSEN-Effekt erfolgen, welcher auf der Wechselwirkung von Teilchen mit dem Wandmaterial der Membran beruht. Andererseits kann eine Trennung über den Molekularsieb-Effekt aufgrund unterschiedlicher Diffusion von verschieden großen Molekülen sowie Adsorptionseffekten stattfinden. Die größte Bedeutung für die Trennung von Gasen basiert auf dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus bei porenfreien (dichten), organischen Membranen. Da die Separation von Gasen in dieser Arbeit nicht angestrebt wurde, wird an dieser Stelle auf die weiterführende Fachliteratur verwiesen.<sup>[34-38]</sup>

Bei Trennungen von Flüssigkeitsgemischen oder Suspensionen kann zwischen zwei verschiedenen Arten der Filtration differenziert werden, welche anschaulich in Abbildung 2 dargestellt sind. Bei beiden vorgestellten Verfahren basiert die Trennung vor allem auf dem Größenausschluss (Siebmechanismus), kann aber unter Umständen auch auf einer Wechselwirkung der Membran mit dem Stoffgemisch oder auf einer Adsorption beruhen.<sup>[39]</sup>



**Abbildung 2:** Unterschiedliche Arten der Filtration, links: „*dead-end*“ Filtration und rechts: „*cross-flow*“ Filtration. Die gestrichelte Linie stellt jeweils die Membran dar.

Bei der sogenannten „*dead-end*“-Filtration wird ein Stoffmengengemisch (der Zulauf) mit einem möglichst niedrigen Druck auf die poröse Membran gegeben. Die Membran stellt die Trennschicht dar und lässt das Permeat passieren, während das Retentat aufgrund von

Größenausschluss oder auftretenden Wechselwirkungen zurückgehalten wird. Durch Ablagerungen des abzutrennenden Stoffes kann bei dieser Methode schnell ein Bodensatz (auch als *Fouling* bezeichnet) entstehen, welcher den Filtrationswiderstand und somit den Druckverlust über die Membran erhöht. Der Vorteil der „cross-flow“ oder Querstrom-Variante besteht in der verringerten Abscheidung des zu isolierenden Stoffes, da der Zulauf mit einer hohen Geschwindigkeit parallel zur Membran gepumpt wird. Nachteilig ist hingegen die Tatsache, dass nicht der gesamte Zulauf durch die Membran geleitet wird, sondern lediglich ein kleiner Teil, wodurch mehrere Zyklen notwendig werden.<sup>[33, 40]</sup>

In Abhängigkeit ihrer Porengröße werden synthetische Membranen in verschiedene Anwendungsbereiche eingeteilt, welche in Tabelle 1 aufgelistet sind. Die zumeist druckbetriebenen Filtrationsarten können entsprechend der Größe der zu trennenden Substanzen für verschiedene Trennoperationen eingesetzt werden.<sup>[10]</sup>

**Tabelle 1:** Klassifizierung von Membranen anhand ihrer Porengröße und deren möglichen Anwendungsgebiete.<sup>[10]</sup>

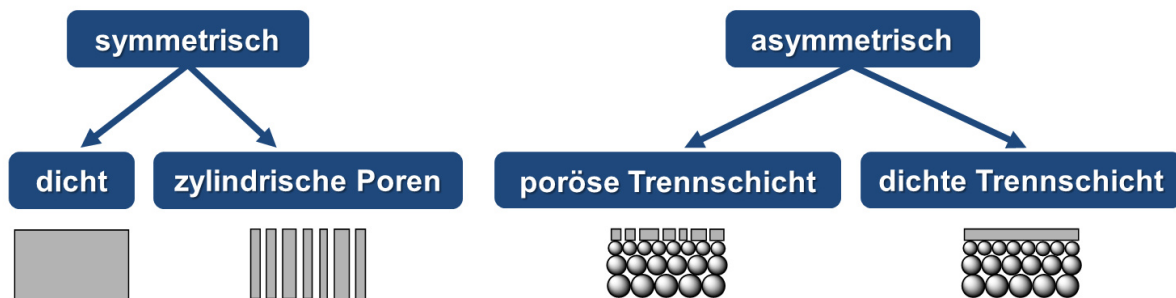
Methodik	Porengröße	Abtrennung von
Mikrofiltration	50 – 500 nm	Öl-Emulsionen, Bakterien, Hefen, Pilzen
Ultrafiltration	2 – 50 nm	Viren, Proteinen, Makromolekülen
Nanofiltration und Umkehrosmose	< 2 nm	Antibiotika, Anorganische Ionen, Wasser

Grundlegend können synthetische Membranen aus anorganischen Materialien wie Keramik, Glas oder Metallen aufgebaut sein. Die meisten technisch relevanten Membranen bestehen heutzutage jedoch aus Polymeren und haben darüber hinaus einen asymmetrischen Aufbau. Das bedeutet, dass die Porosität hierarchisch zur selektiven Trennschicht an der Oberfläche hin abnimmt. Dieser Aufbau gewährleistet eine hohe Selektivität durch die möglichst dünne, mit Poren versehene, Trennschicht und simultan einen großen Durchsatz, da der Widerstand maßgeblich von der Länge der Poren abhängt. Dies kann anhand dem für poröse Membranen geltenden HAGEN-POISEUILLE'schen Gesetz in Gleichung 1 abgeleitet werden.<sup>[41, 42]</sup>

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (\text{Gl. 1})$$

Hierbei steht  $\dot{V}$  für den Volumenfluss,  $r$  für den Radius der Pore,  $\Delta p$  für die angelegte Druckdifferenz,  $\eta$  für die dynamische Viskosität der betrachteten Flüssigkeit und  $l$  für die Länge der Pore.

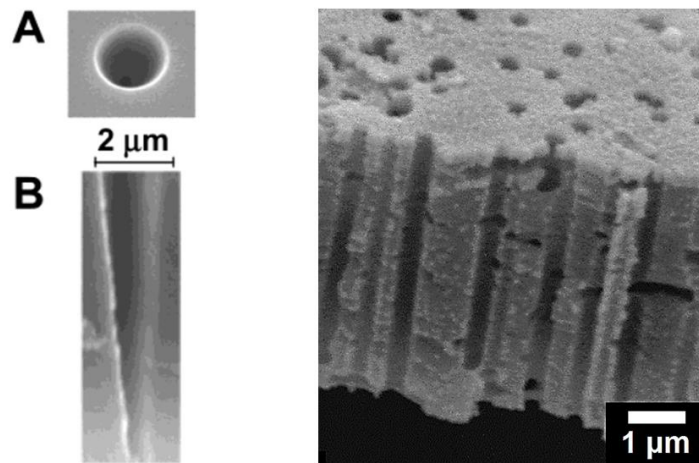
Im Folgenden werden verschiedene Membranmorphologien und ihre Anwendung kurz vorgestellt. Dazu sind in Abbildung 3 verschiedene Typen von Membranen nach ihrer Symmetrie und ihrer Morphologie veranschaulicht dargestellt.



**Abbildung 3:** Veranschaulichte Darstellung von synthetischen Membranen sortiert nach Symmetrie und Morphologie.

Symmetrische Membranen können bspw. über das sogenannte Kernspurverfahren hergestellt werden. Dabei werden dichte Folien aus Polycarbonat (PC), Polyimid (PI) oder Polyethylenterephthalat (PET) mit hochenergetischen Ionen, bspw. Goldionen, beschossen, wodurch sich entlang der Bahn der Ionen Defektstrukturen ausbilden, welche nach einem Ätzprozess aus der Folie herausgelöst werden können. Dadurch können gerade, parallel zueinander angeordnete Poren mit annähernd gleichem Durchmesser entstehen. Die Anzahl der Poren ist dabei abhängig von der Bestrahlungszeit, während der Porendurchmesser abhängig von der Länge des Ätzprozesses und der dabei gewählten Konzentration der Ätzlösung ist. Wird die Folie von beiden Seiten mit einer Ätzlösung behandelt entstehen zylindrische Poren, wohingegen bei der Ätzung von nur einer Seite (asymmetrische) konische Poren entstehen, wie in Abbildung 4 gezeigt.





**Abbildung 4:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Membranen, welche durch das Kernspurverfahren hergestellt und anschließend geätzt wurden. Links: Konische Pore, mit einem Porendurchmesser von 2 µm auf der Ober- und einer Porenöffnung von wenigen Nanometern auf der Unterseite. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[43]</sup>. Copyright © 2004, American Chemical Society. Rechts: Querschnitt einer Multiporen-Membran mit zylindrischen Poren. Der Skalenbalken entspricht 1 µm. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[44]</sup>. Copyright © 2008, Elsevier Ltd.

Darüber hinaus können über das Kernspurverfahren Einzel- oder Multiporen in der Größenordnung von wenigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern generiert werden.<sup>[29, 45-47]</sup> Vor allem die Gruppe um TRAUTMANN entwickelt seit einiger Zeit (biologische) Sensoren auf der Basis von Folien aus Polyimid mit konischen Einzelporen.<sup>[48, 49]</sup> Derartige Membranstrukturen finden ihren Einsatz bspw. im Bereich der Sensorik, sodass bereits einzelne DNA-Moleküle sowie -fragmente unterschiedlicher Größe voneinander unterschieden werden können.<sup>[43]</sup> Wie von der Gruppe um ENSINGER in mehreren Arbeiten gezeigt, können die erzeugten Poren chemisch funktionalisiert werden, um das Anwendungsgebiet solcher Sensoren zu erweitern.<sup>[50-52]</sup> So gelang es, ein Tricarboxylat kovalent an die Porenwand zu binden, welches anschließend mit Nickel(II)-Ionen einen Chelatkomplex bildet. Durch die anschließende Zugabe von Histamin in nanomolarer Konzentration wird dieser Komplex aufgelöst und der veränderte Stromfluss registriert. Zudem reagiert der präsentierte Sensor nicht auf andere Neurotransmitter und könnte daher für Anwendungen in der Medizin relevant sein.<sup>[53]</sup>

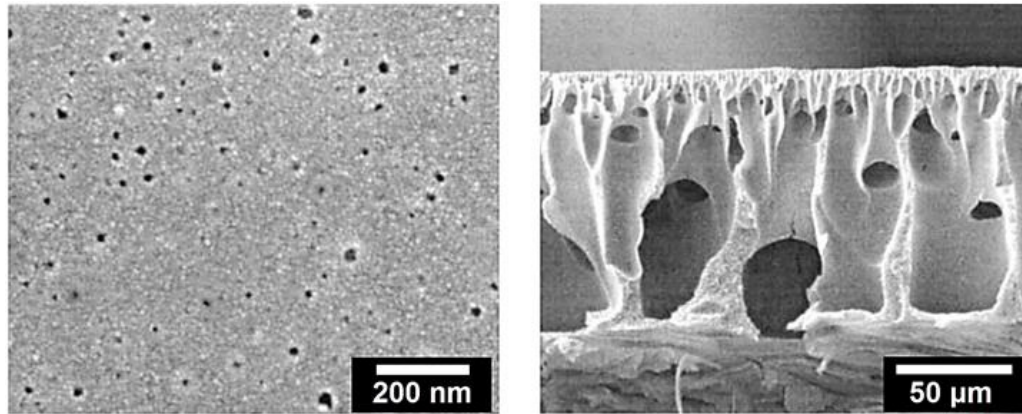
Eine insbesondere für die Umkehrosmose wichtige Kategorie stellen die sogenannten Kompositmembranen dar, welche einerseits aus einer asymmetrischen (organischen oder anorganischen) Stützschrift und andererseits aus einer dünnen selektiven polymeren Schicht mit Porendurchmessern von unter einem Nanometer auf der Oberfläche bestehen (vgl. Abbildung 3, asymmetrisch: dichte Trennschicht). Durch diesen Aufbau können gezielt vorteilhafte Eigenschaften von verschiedenen Materialien, wie Flexibilität, mechanische

---

Stabilität oder Selektivität gegenüber Substanzen, kombiniert werden. Solche Membranen werden überwiegend für die Entsalzung von Meerwasser eingesetzt.<sup>[54]</sup>

Ein sehr wichtiger Prozess für die Herstellung von asymmetrischen Membranen stellt die Phaseninversion dar.<sup>[14]</sup> Wie eingangs beschrieben, haben LOEB und SOURIRAJAN in den 1960er Jahren die Phaseninversion bereits genutzt, indem sie eine konzentrierte Lösung aus Celluloseacetat auf eine Glasplatte gerakelt und nach 10 bis 100 Sekunden den gebildeten Film in ein Wasserbad getaucht haben.<sup>[32]</sup> Die daraus resultierende Membran hatte eine dichte Oberfläche und eine darunter liegende poröse Struktur. Heutzutage sind die für die Phaseninversion zumeist verwendeten Polymere Polysulfone (PSf), Polyethersulfone (PES), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyacrylnitril (PAN) und Polyamide (PAM).<sup>[29]</sup> Bei der Phaseninversion erfolgt die Strukturausbildung über eine Flüssig-Flüssig-Entmischung in eine polymerreiche und eine polymerarme Phase, bevor es zum Übergang in die feste Phase kommt. Die polymerreiche Phase befindet sich dabei an der Oberfläche und kann Poren auf der Nanometerskala ausbilden, während die polymerarme Phase darunter liegt und ein makroporöses Netzwerk bildet. Prinzipiell gibt es vier verschiedene Möglichkeiten, um eine Phaseninversion zu induzieren, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.<sup>[14, 33, 55]</sup>

Zum einen kann der Polymerfilm einer Nicht-Lösungsmittelatmosphäre ausgesetzt werden (engl. *vapor induced phase separation*, VIPS), wodurch es zur Entmischung durch Adsorption des Nicht-Lösungsmittels kommt.<sup>[56-58]</sup> Des Weiteren kann durch kontrollierte Verdampfung (engl. *evaporation induced phase separation*, EIPS) eines leichter flüchtigen Lösungsmittels der Polymerlösung, welches aus einem Gemisch eines Lösungs- und eines Nicht-Lösungsmittels besteht, eine Phaseninversion induziert werden. Hier spielt auch der zuvor genannte VIPS-Prozess eine Rolle, da durch das Verdampfen des Nicht-Lösungsmittels eine Nicht-Lösungsmittelatmosphäre entstehen kann.<sup>[59]</sup> Bei der dritten Variante kann durch Veränderung der Temperatur (engl. *thermally induced phase separation*, TIPS) die Löslichkeit eines aus Lösung gezogenen Polymerfilms („schlagartig“) verändert werden, wodurch es zur Phaseninversion kommt.<sup>[60, 61]</sup> Schließlich kann die Phaseninversion durch das Eintauchen in ein Nicht-Lösungsmittel (wie am oberen Beispiel Wasser) ausgelöst werden. Dabei wird von einer Nicht-Lösungsmittel induzierten Phaseninversion (NIPS) gesprochen.<sup>[14, 36, 55]</sup> In Abbildung 5 ist eine auf PAN-basierende Membran, welche über den NIPS Prozess hergestellt wurde, dargestellt.<sup>[62]</sup>



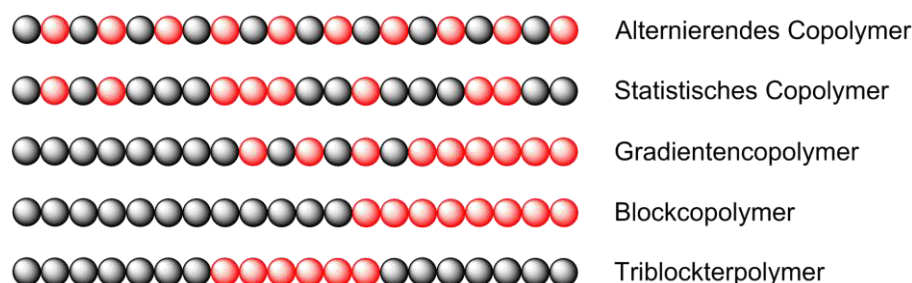
**Abbildung 5:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Membran basierend auf PAN, welche über den NIPS-Prozess hergestellt wurde. Links: Oberflächenstruktur und Rechts: Querschnitt über die gesamte Membran. Der Skalenbalken entspricht 200 nm bzw. 50 µm. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[62]</sup>. Copyright © 2002 Elsevier Science B.V.

Die Oberflächenstruktur zeigt wenige, ungeordnete und ungleichmäßig große Poren im Nanometermaßstab. Im Querschnitt wird die asymmetrische Struktur der Membran ersichtlich. Es sind Kavernen von mehreren Mikrometern Größe durch die gesamte Membran gezogen. Dieser einfach durchführbare Prozess ist für Homopolymere weit verbreitet und wird in Kapitel 2.5.3 besonders detailliert für die Verwendung mit sogenannten Blockcopolymeren betrachtet. Durch den Einsatz der Blockcopolymeren in der Phaseninversion ist es möglich, die Anzahl der zugänglichen Poren um ein Vielfaches zu erhöhen, die Verteilung der Poren einheitlich zu gestalten und somit die Effizienz der Membran deutlich zu steigern. Die Einführung zu den Blockcopolymeren, deren großes Potential und die mannigfaltigen Anwendungsbeispiele werden im nächsten Kapitel diskutiert.

## 2.2. Blockcopolymere: Potential und Anwendung

Der technologische Fortschritt und die immer kleiner und leistungsfähiger werdenden elektronischen, optoelektronischen oder medizinischen Geräte erfordern ein hohes Maß an Kontrolle über komplexe Strukturelemente auf der Nanometerskala. Über konventionelle *Top-Down*-Methoden, wie der Lithographie, können solche Strukturen nur über teure und aufwendige Verfahren hergestellt werden. Dabei beschränkt vor allem die Wellenlänge der verwendeten Strahlungsquelle (Licht-, Röntgen- oder Elektronenstrahlung) die Größe der resultierenden Materialien. Die Grenze der physikalischen Machbarkeit ist nahezu erreicht und eine günstige sowie effektive Alternative ist gefragt.<sup>[18, 63-65]</sup> Über das *Bottom-Up*-Prinzip können sogenannte Blockcopolymere genutzt werden, um kostengünstig nanostrukturierte Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften und Funktionen zu generieren.<sup>[66-68]</sup> Diese besondere Klasse an Polymeren besteht aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Polymerketten, welche über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sind. In diesem Kapitel wird die Polymerklasse der Blockcopolymere, vor allem im Hinblick auf deren weitreichenden Anwendungen in der Industrie und aktuellsten Forschungen, vorgestellt.

Allgemein betrachtet gibt es verschiedene Arten der Zusammensetzung von zwei unterschiedlichen Monomeren in einem Polymer, welche in Abbildung 6 veranschaulicht sind.



**Abbildung 6:** Aufbau von unterschiedlichen Polymertypen. Die roten und schwarzen Kugeln symbolisieren jeweils verschiedene Monomereinheiten.

Ein alternierendes Copolymer liegt vor, wenn die Abfolge von Monomer A und B immer abwechselnd erfolgt. Ist die Reihenfolge von Monomer A und B zufällig und somit statistisch über die Polymerkette verteilt, so wird von einem statistischen Copolymer gesprochen. Bei dieser Art von Polymer werden die Eigenschaften der beiden Homopolymere, wie bspw. die Glasübergangstemperatur, miteinander vereint. Bekannte industrielle Produkte von statistischen Copolymeren basieren beispielsweise auf Vinylchlorid und Vinylacetat<sup>[69, 70]</sup> oder Styrol und Acrylnitril.<sup>[70]</sup> Sind die Monomere dagegen nahezu blockweise angeordnet und besitzen nur im Übergangsbereich von Block A zu Block B eine mehr oder weniger statistische

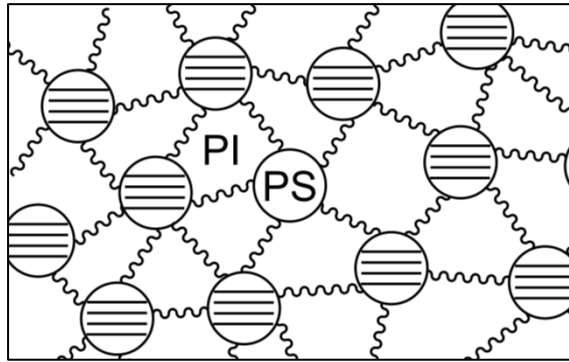
---

Anordnung wird von Gradientencopolymeren gesprochen. Erst wenn eine streng blockweise Anordnung von A und B entlang der Polymerkette vorhanden ist, liegt ein Blockcopolymer vor. Besitzt diese Kette drei Blöcke, von denen zwei Segmente vom gleichen Monomer stammen können, wird von sogenannten Triblockterpolymeren gesprochen. Der bedeutende Unterschied im Vergleich zu den statistischen Copolymeren liegt darin, dass sich die Eigenschaften der jeweiligen Homopolymere im Blockcopolymer nicht vereinen, sondern getrennt voneinander in ein und demselben Material vorliegen. Aufgrund der Unverträglichkeit der meisten Polymere neigen die einzelnen Blocksegmente der Blockcopolymere dazu, sich in der Festphase oder in Lösung zu entmischen, wodurch hochgeordnete Strukturen auf der Nanometerskala entstehen können. Eine detaillierte Betrachtung des Phänomens der sogenannten Mikrophasenseparation wird in Kapitel 2.4 gegeben. Zunächst werden im Folgenden die industriell bereits genutzten Blockcopolymere und deren Anwendungen beschrieben.

### 2.2.1. Industriell genutzte Blockcopolymere und deren Anwendung

Die wichtigste und am weitesten verbreitete Anwendung von Blockcopolymeren ist die Verwendung als thermoplastisches Elastomer (TPE). Die ersten kommerziell vertriebenen TPEs stammen von dem Unternehmen *B.F. Goodrich Chemical Co.* in den späten 1950er Jahren und basieren auf Polyurethanen (TPU).<sup>[71, 72]</sup> Bei diesen TPUs handelt es sich um lineare Ketten, welche über eine zweistufige Polykondensationsreaktion aus einem flexiblen Polyethylenoxid (PEO), einem Diisocyanat-Präpolymer (das spätere Polyurethan) und einem Diol synthetisiert werden. Die erhaltenen Multiblockcopolymere aus abwechselnden flexiblen und harten Domänen haben hohe Molekulargewichte und breite Molekulargewichtsverteilungen. Die hohe Verschleiß- und Abriebfestigkeit, die hohe Zugfestigkeit und die Kälteflexibilität der TPUs stammt von den zahlreichen Wasserstoff-Brückenbindungen im Polyurethansegment und erlaubt dadurch die Anwendung solcher TPUs beispielsweise als Stoßstangen in der Automobilindustrie oder als Antriebsketten bei Schneemobilen.<sup>[73, 74]</sup>

Wenig später wurden TPEs auf Basis von Styrol und Isopren bzw. Butadien über kontrollierte (ionische) Polymerisationsverfahren entwickelt. Dadurch war es erstmals möglich, wohldefinierte und engverteilte Molekulargewichtsverteilungen sowie niedrige Molekulargewichte des Triblockterpolymers Polystyrol-*block*-Polyisopren-*block*-Polystyrol (PS-*b*-PI-*b*-PS) zu erhalten.<sup>[75, 76]</sup> In Abbildung 7 ist die schematische Funktionsweise eines solchen TPEs skizziert.



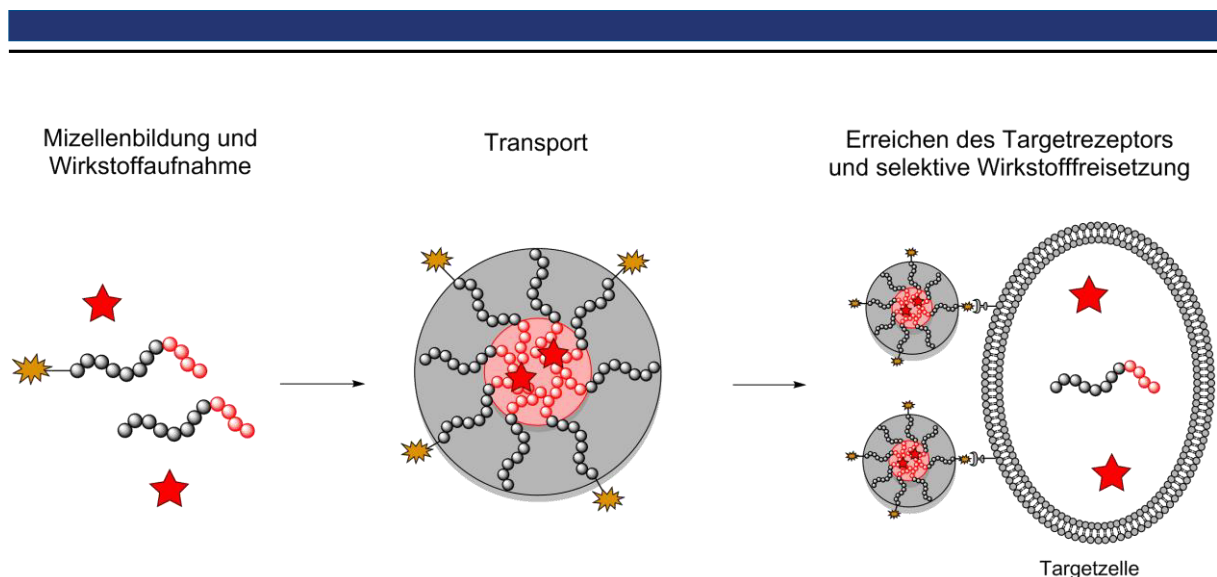
**Abbildung 7:** Schematische Darstellung der Ausbildung von weichen Domänen bestehend aus Polyisopren (PI) und harten Segmenten aus Polystyrol (PS). In Anlehnung an Referenz<sup>[74]</sup>.

Wie aus Abbildung 7 eindeutig hervorgeht, setzt sich das Material aus zwei verschiedenen Phasen in einer Art eines insgesamt elastomeren Netzwerkes zusammen. Die weiche Domäne besteht hierbei aus Polyisopren (PI) und besitzt eine Glasübergangstemperatur unterhalb der Raumtemperatur. Dadurch ist diese Domäne fließfähig und sehr flexibel. Die Polystyrol (PS)-Domäne besitzt hingegen eine Glasübergangstemperatur oberhalb der Raumtemperatur, ist daher hart und wirkt als physikalischer Vernetzer. Dennoch kann das Material thermisch aufgeschmolzen und anschließend verformt werden. Darauf basierend ist es möglich, die vorgestellten TPEs mit hoher Geschwindigkeit und mit für Thermoplasten konventionellen Methoden zu prozessieren. Weitere TPEs basieren auf Polyester oder Polyamiden und besitzen ähnliche Eigenschaftsprofile und Anwendungen als Gelkerzen, Kabelisolierungen, Bitumen-Zusätze, Dichtungen und Schuhwerke.<sup>[72, 74, 76]</sup>

Neben den TPEs werden vor allem PEO-haltige Blockcopolymere aufgrund ihrer hohen Biokompatibilität in medizinischen und kosmetischen Produkten eingesetzt.<sup>[77-79]</sup> Das seitens der BASF hergestellte Poloxamer, Polyethylenoxid-*block*-Polypropylenoxid-*block*-Polyethylenoxid (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO), findet dabei Anwendung in der (selektiven) Wirkstofffreisetzung im menschlichen Körper.<sup>[74, 80]</sup> Das Funktionsprinzip basiert hierbei auf einer unterschiedlichen Neigung zur Wechselwirkung der Polymersegmente mit einem wässrigen Medium. Das genannte Triblockterpolymer wird auch als amphiphiles Blockcopolymer bezeichnet, da es ein hydrophiles Segment, das PEO, und ein hydrophobes Segment, das PPO, in einer Polymerkette vereint. Mithilfe der Blockcopolymere konnten die Krebsmedikamente Doxorubicin und Adriamycin bereits erfolgreich für die Wirkstofffreisetzung verwendet werden.<sup>[81, 82]</sup>

Das Funktionsprinzip des Wirkstofftransports ist schematisch für ein Blockcopolymer in Abbildung 8 dargestellt.





**Abbildung 8:** Schematische Darstellung zur Selbstanordnung von amphiphilen Blockcopolymeren und Wirkstoffaufnahme zu Mizellen in einem wässrigen System. Die schwarze Domäne der gezeigten Polymerkette repräsentiert den hydrophilen Teil, während die rote Domäne den hydrophoben Teil des Blockcopolymers darstellt. Die Blockcopolymere haben ein kovalent gebundenes Vektormolekül im hydrophilen Segment, um den gewünschten Rezeptor an der Targetzelle zu identifizieren und dort den Wirkstoff (rötlicher Stern) gezielt freizusetzen. In Anlehnung an Referenz<sup>[83]</sup>.

Die amphiphilen Blockcopolymere bilden in Wasser Mizellen. Abhängig von der Konzentration und der Beschaffenheit des Blockcopolymers können sich dabei auch sogenannte Polymersome (künstliche Vesikel) bilden (vgl. Kapitel 2.4.2). Der hydrophobe Block des Polymers bildet den Kern der Mizelle, während der hydrophile Block die Schale bildet, welche in direkter Wechselwirkung mit dem wässrigen Milieu steht. Außerdem besitzt das hydrophile Segment ein kovalent angebundenes Vektormolekül (bspw. Saccharose), welches zur Identifizierung der Targetzellen dient. Das zumeist hydrophobe Medikament wird im hydrophoben Kern der Mizelle aufgenommen und kann somit nicht in Kontakt mit gesunden Zellen kommen. Dadurch werden unerwünschte Nebenreaktionen, mit den meist cytotoxischen Medikamenten, gezielt unterbunden. Der Transport der Mizellen geschieht durch den Blutkreislauf des Patienten. Erreicht die Mizelle die gewünschte Zelle, findet eine Wechselwirkung des Vektormoleküls mit dem spezifischen Rezeptor statt. Die Mizelle wird aufgenommen und kann schließlich das Medikament freisetzen.<sup>[74, 83]</sup>

Die Entwicklung von effizienteren und selektiveren Systemen für die gezielte Wirkstofffreisetzung ist von großem wissenschaftlichem und medizinischem Interesse. Neuartige Systeme auf Basis der einzigartigen Möglichkeiten der Blockcopolymere werden mit hohem Aufwand erforscht.<sup>[24, 77, 83-86]</sup> Dabei sind bestehende Herausforderungen die geringe Löslichkeit im wässrigen Milieu, die teilweise schlechte Biokompatibilität und Stabilität und vor allem die Entwicklung geeigneter Vektormoleküle für die selektive Aufnahme in den gewünschten (Target-)Zellen und dementsprechend die Verhinderung cytotoxischer

---

Nebenreaktionen in gesunden Zellen.<sup>[86]</sup> Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf sogenannten Stimulus-responsiven Polymeren, welche gezielt durch einen externen Reiz (Stimulus), wie die Änderung des pH-Wertes, der Temperatur, der Ionenstärke oder des elektrischen bzw. magnetischen Feldes ihre Konformation ändern und so gezielt eine Wirkstofffreisetzung induzieren können.<sup>[87-89]</sup>

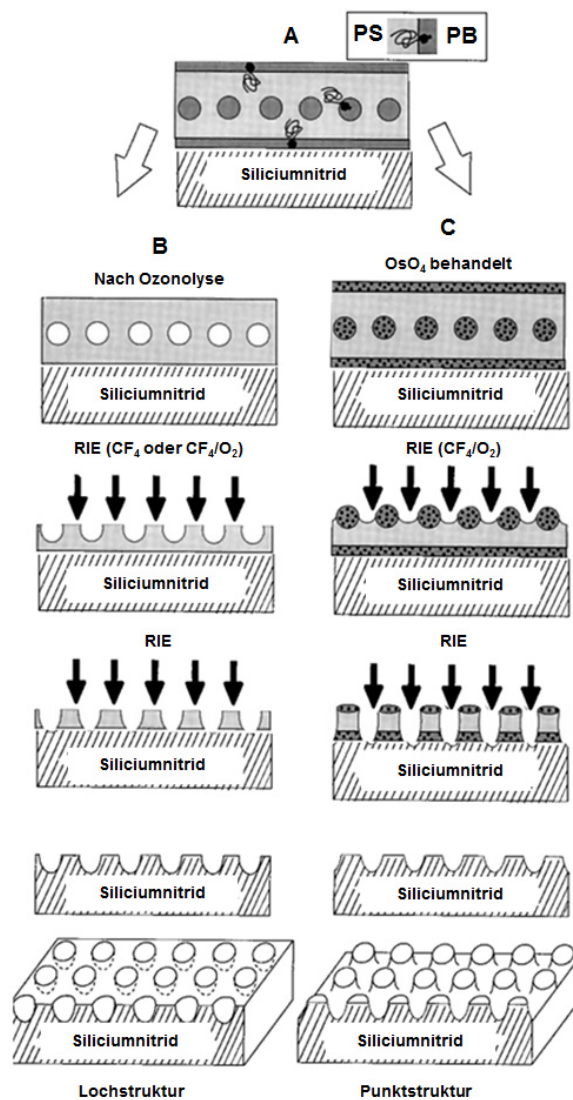
Der Prozess der Aufnahme und Freisetzung von Substanzen in Blockcopolymermizellen ist auch umgekehrt möglich. Daraus entwickelten sich Strategien, um hydrophobe Moleküle (halogenierte und polyaromatische Kohlenwasserstoffe) aus kontaminierten Gewässern mittels Blockcopolymeren aufzunehmen.<sup>[74, 90]</sup> Hierfür werden beispielsweise Mizellen des Blockcopolymers Poly(2-cinnamoylethylmethacrylat)-*block*-Polyacrylsäure (PCEMA-*b*-PAA) in einem *N,N*-Dimethylformamid (DMF)/Wasser-Gemisch generiert und durch UV-Bestrahlung quervernetzt. Die entstehenden, in Wasser stabilen, Nanopartikel können eine große Menge an hydrophoben Komponenten aufnehmen und durch die Zugabe eines zweiwertigen Kations, bspw. Calcium(II), ausgefällt werden. Zuvor aufgenommene Stoffe werden dabei nicht freigesetzt, wodurch eine Abtrennung ermöglicht wird. Durch das Dekomplexierungsreagenz Ethylendiamintetraacetat (EDTA) können die Nanopartikel erneut in Lösung gebracht und wiederverwendet werden.<sup>[91]</sup> Weitere Anwendungen besitzen Blockcopolymere in der pharmazeutischen Industrie, als Zusatz bei Waschmitteln (Tensidwirkung) oder als Zusatz zur Regulierung der Viskosität.<sup>[92, 93]</sup>

Anhand der gezeigten Beispiele und Anwendungsfelder offenbart sich das große Potential und die enorme Vielfalt von Blockcopolymeren in den verschiedensten Bereichen. Das Zeitalter der Blockcopolymere hat erst begonnen und wird in Zukunft dank intensiver Forschungsarbeiten noch viel reichhaltiger werden. Einige ausgewählte Beispiele aus der aktuellen Forschung auf Basis von Blockcopolymeren werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

### 2.2.2. Blockcopolymere in der Nanotechnologie

Die Nanotechnologie umfasst ein weites interdisziplinäres Feld zwischen der Chemie, Physik, Biologie, Medizin sowie den Ingenieur- und Materialwissenschaften. Wie bereits gesehen, können Blockcopolymere aufgrund der Nicht-Mischbarkeit der einzelnen Blocksegmente untereinander ohne besonderen Aufwand zu hochgeordneten Materialien auf der Nanometerskala verarbeitet werden. Dieses Potential wird neuerdings ausgenutzt, um Masken für die Nanolithographie herzustellen. Wie in Abbildung 9 ersichtlich, wurde hierfür von PARK *et al.* das Blockcopolymer Polystyrol-*block*-Polybutadien (PS-*b*-PB), mit PB als Unterschusskomponente, zu einem bis zu 50 nm dünnen Film auf einem zu strukturierenden Material, hier Siliciumnitrid, aufgetragen und anschließend getempert.<sup>[94]</sup>





**Abbildung 9:** Anwendung von hochgeordneten Blockcopolymermasken für die Nanolithographie auf Basis von PS-*b*-PB auf einem Siliciumnitridsubstrat. Über Ozonolyse (B) oder Behandlung mit Osmiumtetroxid (OsO<sub>4</sub>) (C) können durch die reaktive Ionenätzung (RIE) mit Tetrafluorkohlenstoff (CF<sub>4</sub>) Loch- bzw. Punktstrukturen auf dem Substrat generiert werden. Bearbeitet und mit Genehmigung übernommen aus Referenz<sup>[94]</sup>. Copyright © 1997, The American Association for the Advancement of Science.

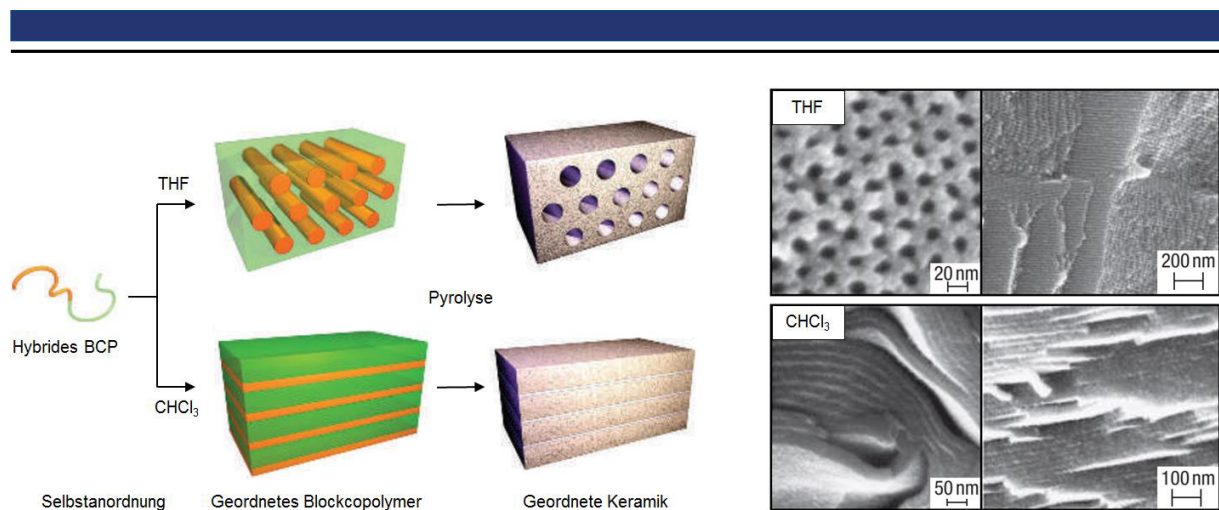
Die sich einstellende Gleichgewichtsmorphologie von geordneten PB-Kugeln in einer PS-Matrix konnte auf zentimetergroßen Flächen realisiert werden. Prinzipiell bestehen zwei Möglichkeiten zur Strukturgenerierung: Einerseits können die PB-Kugeln mittels Ozonolyse und anschließendem Waschvorgang herausgelöst werden, wodurch lediglich die PS-Matrix mit geordneten Löchern über bleibt (Abbildung 9, B). Durch reaktive Ionenätzung (engl. *reactive ion etching*, RIE) mit Tetrafluorkohlenstoff (CF<sub>4</sub>) kann anschließend eine geordnete Lochstruktur mit je 20 nm Durchmesser mit einer Gitterkonstanten von 40 nm in dem (Silika-)Substrat erzeugt werden. Andererseits besteht die Möglichkeit der Stabilisierung

---

der PB-Kugeln mittels Osmiumtetroxid ( $\text{OsO}_4$ ) (Abbildung 9, C). Durch reaktive Ionenätzung bleiben die Kugeldomänen anschließend erhalten und die Matrix wird herausgelöst. Weiteres Ätzen bewirkt die Entstehung einer Punktstruktur auf dem Siliciumnitridsubstrat.<sup>[94, 95]</sup> Die Strategie der Verwendung von Blockcopolymeren für die Nanolithographie fand reichlich Beachtung und wird bis heute weiter intensiv beforscht. Die Auflösung der durch Blockcopolymermasken erzeugten Substrate liegt heutzutage unter  $10\text{ nm}$ <sup>[65, 96, 97]</sup>, was vergleichbar mit den deutlich aufwendigeren und teureren anderen Methoden, wie bspw. der Lithographie mit extrem-ultravioletten Licht, ist.<sup>[21, 98]</sup> Bestehende Probleme dabei sind fehlende oder verbundene Strukturelemente durch eine gestörte Selbstorganisation, die (vertikale) Ausrichtung des Blockcopolymerfilms (bei der Verwendung von Zylinderdomänen), die Größe der geordneten Strukturen sowie relativ lange Produktionszeiten.<sup>[21, 99]</sup> Durch Weiterentwicklungen in diesem Gebiet könnte die nächste Generation der Nanolithographie eingeleitet und somit die technische Leistungsfähigkeit unserer elektronischen Geräte weiter erhöht werden.

Im Hinblick darauf, dass sich ein Teil dieser Arbeit mit der Herstellung von Keramiken über die Selbstanordnung von Blockcopolymeren beschäftigt, werden hierfür im Folgenden einige Beispiele angeführt. Aufgrund der einfachen Ausbildung von geordneten- und sogar dreidimensionalen-Strukturen hat der Einsatz von Blockcopolymeren als Templat für keramische Materialien eine enorme Aufmerksamkeit erlangt.<sup>[100-102]</sup> Hierbei kann die keramische Komponente entweder Teil der Polymerkette sein, es wird dann von hybriden Blockcopolymeren gesprochen, oder dem Blockcopolymer vor der Selbstanordnung beigemischt werden. Durch Entfernung der organischen Komponente durch bspw. Pyrolyse können geordnete anorganische oder hybride Materialien generiert werden.

In einer eindrucksvollen Arbeit von MALENFANT *et al.* wird die sich ausbildende Morphologie ausgehend vom hybriden Blockcopolymer Polynorbornen-*block*-Poly(norbornen-decaboran) (PNB-*b*-PDB) in Abhängigkeit der Lösungsmittel Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) und Tetrahydrofuran (THF) untersucht.<sup>[103]</sup> Wie in Abbildung 10 schematisch dargestellt, wird in THF eine zylindrische Anordnung des PNB-Blocks in einer Matrix aus dem Decaboran-haltigen Block erhalten, während in  $\text{CHCl}_3$  eine lamellare Anordnung der einzelnen Kettensegmente beobachtet wird.

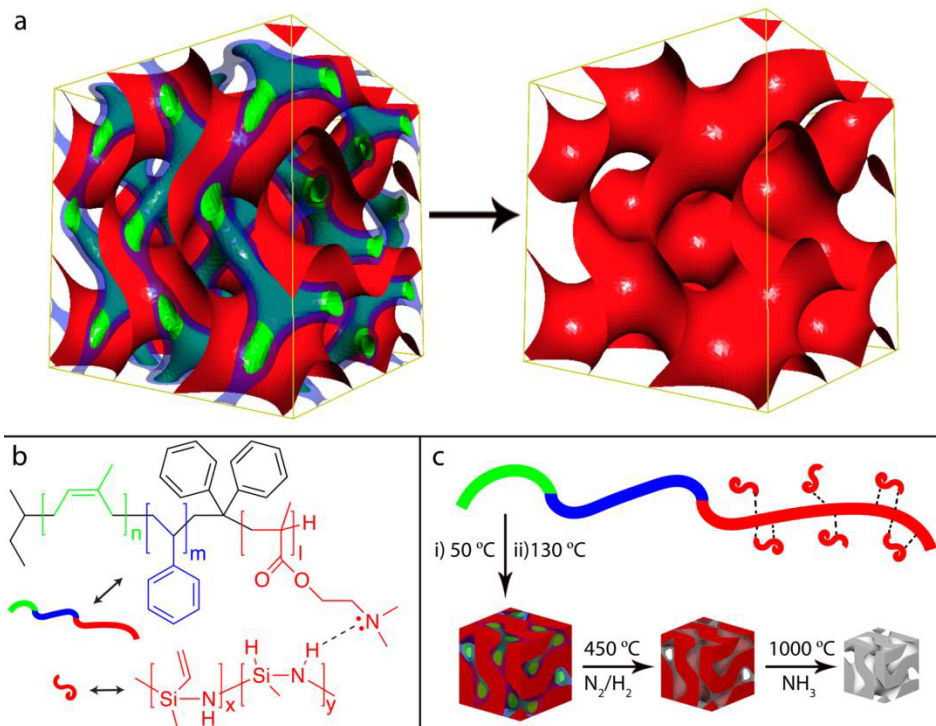


**Abbildung 10:** Links: Schematische Selbstanordnung des hybriden Blockcopolymers Polynorbornen-*block*-Poly(norbornen-decaboran) (PNB-*b*-PDB) in Abhängigkeit des Lösungsmittels. In THF werden PNB-Zylinder (orange) in einer Decaboran-haltigen PDB-Matrix (grün) erhalten, während in CHCl<sub>3</sub> eine lamellare Morphologie beobachtet wird. Nach Pyrolyse wird die geordnete Struktur in der erhaltenen Keramik bewahrt. Rechts: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der jeweils pyrolysierten Strukturen. Bearbeitet und mit Genehmigung übernommen aus Referenz<sup>[103]</sup>. Copyright © 2007, Springer Nature.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen nach der Pyrolyse des organischen Teils des Polymers zeigen (Abbildung 10, rechts), dass die hochgeordnete Struktur bei der erhaltenen Bor-basierten Keramik bewahrt wurde. Weiter wird berichtet, dass die Art der resultierenden Keramik durch die eingestellte Atmosphäre während des Pyrolysevorgangs gesteuert werden kann. So wird in einer Ammoniakatmosphäre eine Bornitridkeramik (BN) und in einer Stickstoffatmosphäre eine Borcarbonitridkeramik (BCN) generiert. In einer anderen Arbeit von der Gruppe um KIM wird ausgehend von einem (hybriden) Polyvinylsilazan-*block*-Polystyrol (PVSZ-*b*-PS) Blockcopolymer eine geordnete, mesoporöse und hochtemperaturstabile Siliciumcarbonitridkeramik (SiCN) erhalten.<sup>[104]</sup> Es konnten abhängig von der eingestellten Temperatur, hexagonal angeordnete Zylinder oder eine lamellenartige Struktur nachgewiesen werden. Durch Verwendung des Vinylsilazans war eine Quervernetzung der durch Selbstanordnung eingestellten Morphologie möglich. Die Quervernetzung und die keramische Ausbeute konnten durch den Einsatz von einem Gewichtsprozent Dicumylperoxid deutlich gesteigert werden, sodass die selbstangeordnete Struktur in der späteren Keramik bis zu Temperaturen von 1400 °C erhalten blieb. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde für die Herstellung von Siliciumcarbid (SiC) beschrieben.<sup>[105]</sup> Weitere Arbeiten zur Herstellung von Keramiken bzw. hybriden Materialien aus Blockcopolymeren basieren zumeist auf Silicium-haltigen Blockcopolymeren<sup>[101, 106]</sup>, wie bspw. von RÜTTIGER *et al.*<sup>[107]</sup> oder für Eisen-haltige Keramiken von RIDERS *et al.*<sup>[108]</sup> und werden, wie viele weitere Beispiele, in umfangreichen Reviews beschrieben.<sup>[19, 109-111]</sup>

---

Die zweite Strategie zur Herstellung von Keramiken besteht darin, das anorganische Element dem Blockcopolymer vor der Selbstanordnung beizumengen. Vor allem die Gruppe um WIESNER hat sich in mehreren Arbeiten mit der Herstellung von hybriden und keramischen Strukturen auf Basis von Blockcopolymeren, bspw. Polyisopren-*block*-Polyethylenglycol (PI-*b*-PEG) und Alumosilicaten, beschäftigt.<sup>[112]</sup> Durch Variation des Alumosilicatanteils konnten so verschiedenste Morphologien beobachtet und analysiert werden. Nachträglich können einerseits durch Lösen der ausgebildeten Struktur hybride Nanoobjekte, bspw. Kugeln oder Zylinder, oder andererseits durch Herauslösen sowie Verbrennung der organischen Komponente keramische Materialien unter Beibehaltung der Morphologie generiert werden.<sup>[113, 114]</sup> Neuere Arbeiten der Arbeitsgruppe basieren auf der Herstellung von hybriden dreidimensionalen Strukturen, welche zwei interpenetrierende Netzwerke aufweisen und auch als Gyroide bezeichnet werden.<sup>[115, 116]</sup> Hierfür wurde, wie in Abbildung 11 gezeigt, das Blockcopolymer Polyisopren-*block*-Polystyrol-*block*-Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat) (PI-*b*-PS-*b*-PDMAEMA) mit dem keramischen Silicium-haltigen Vorläufer Polymethylvinylsilazan (PMVS) verwendet. Nach erfolgter Selbstanordnung zu gyroiden Strukturen und der Vernetzung des PI-Segments wurde der organische Teil durch schrittweise Pyrolyse herausgelöst und eine Siliciumoxynitrid (SiON) Keramik unter Beibehaltung der Morphologie erhalten.



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung der Herstellung einer dreidimensional geordneten, gyroiden Keramik durch Selbstanordnung von PI-*b*-PS-*b*-PDMAEMA und dem keramischen, Silicium-haltigen Vorläufer PMVS. Die Farben repräsentieren die verschiedenen Blocksegmente: Grün: PI, Blau: PS, Rot: PDMAEMA und PMVS. a) Ausgebildete (interpenetrierende Netzwerk-) Strukturen vor und nach der Pyrolyse. b) Verwendetes System aus Blockcopolymer und keramischem Vorläufer. c) Vorgehensweise zur Herstellung der Keramik durch schrittweise Pyrolyse. Bearbeitet und mit Genehmigung übernommen aus Referenz<sup>[115]</sup>. Copyright © 2016, American Chemical Society.

Die dargestellte Strategie der Co-Selbstanordnung eines Blockcopolymers und eines keramischen Vorläufers wurde ebenfalls für die Herstellung von bspw. Titandioxid<sup>[117]</sup>, SiC- oder SiCN-Keramiken<sup>[118]</sup> eingesetzt und wird in einigen Reviews detailliert beschrieben.<sup>[101, 102, 119]</sup> Mögliche Anwendungsgebiete von solchen Keramiken stellen Solarzellen, Batterien und Brennstoffzellen dar.<sup>[120]</sup>

Das enorme Potential von Blockcopolymeren für zukünftige Anwendungsfelder zeigt sich an den zunehmend wachsenden Anwendungsgebieten<sup>[19, 121]</sup>, unter anderem in der Herstellung von photonischen Materialien<sup>[67, 122]</sup>, entweder mit Stimulus-responsiven Materialien<sup>[123]</sup> oder mit ultrahochmolekularen Blockcopolymeren<sup>[124]</sup>, zur Präparation von sogenannten Nanoreaktoren<sup>[125, 126]</sup> oder zur Generierung von nanoporösen Filmen für Membrananwendungen.<sup>[22]</sup> Letztere sind für diese Arbeit von besonderem Interesse und werden in späteren Kapiteln detailliert vorgestellt und diskutiert. Im folgenden Kapitel wird zunächst auf die Synthese von definierten und engverteilten Blockcopolymeren über kontrollierte Polymerisationsverfahren eingegangen, welche vor allem aufgrund der hohen Einheitlichkeit der Polymere die gezeigten eindrucksvollen Strukturen ausbilden können.

---

## 2.3. Kontrollierte Polymerisationsverfahren

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Verfahren zur Herstellung von wohldefinierten Blockcopolymeren vorgestellt. Grundsätzlich können Blockcopolymere durch die Verknüpfung zweier getrennt voneinander hergestellten Polymeren mit geeigneten funktionellen Gruppen dargestellt werden.<sup>[127-129]</sup> Dagegen gibt es durch die sequentielle Addition von Monomeren verschiedene Möglichkeiten zur Synthese von Blockcopolymeren. Neben der ringöffnenden Metathese-Polymerisation<sup>[130, 131]</sup> können Blockcopolymere durch die Verfahren der ionischen Polymerisationen hergestellt werden, welche sich in die erstmals von SZWARC im Jahre 1956 beschriebene anionische<sup>[132, 133]</sup> und in die erst im Jahre 1972 gezeigte kationische Polymerisation<sup>[134, 135]</sup> einteilen lassen. Ebenfalls können einheitliche Polymere mithilfe von kontrolliert radikalischen Polymerisationen dargestellt werden. Hierzu zählen die Nitroxid-vermittelte Polymerisation (engl. *nitroxide-mediated polymerization*, NMP)<sup>[136-138]</sup>, die Reversible Additions Fragmentierungs Kettenübertragungs- (engl. *reversible addition-fragmentation chain transfer*, RAFT)<sup>[139, 140]</sup> Polymerisation, und vor allem die 1995 erstmals von MATYJASZEWSKI beschriebene radikalische Polymerisation unter Atom-Transfer (engl. *atom transfer radical polymerization*, ATRP).<sup>[141-143]</sup> Aufgrund der immensen Wichtigkeit in der vorliegenden Arbeit werden in diesem Kapitel die theoretischen Grundlagen der anionischen Polymerisation sowie die der ATRP thematisiert.

### 2.3.1. Anionische Polymerisation

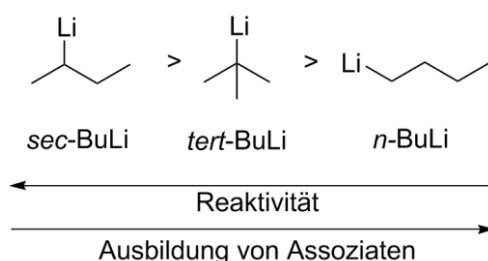
Das Konzept der anionischen Polymerisation gründet auf die Arbeiten von SCHLENK und ZIEGLER aus dem frühen 19. Jahrhundert.<sup>[144, 145]</sup> Die Bezeichnung von sogenannten *lebenden* Polymeren geht auf die erste Publikation im Jahre 1956 von SZWARC über die anionische Polymerisation zurück. Dieser polymerisierte erstmals Styrol in THF und beobachtete, dass das Polymer nach Verbrauch des gesamten Monomers nicht terminiert wurde, wie es für andere, bspw. radikalische, Polymerisationsmethoden bekannt war. Die *lebenden* Polymere waren darüber hinaus in der Lage, neues Monomer anzulagern.<sup>[132]</sup> Diese gewonnenen Erkenntnisse eröffneten weitreichende Möglichkeiten für die Herstellung wohldefinierter (Blockco-)Polymere im Hinblick auf das gezielte Einstellen des Molekulargewichtes und das Erreichen von neuen (komplexen) Kettenarchitekturen bei engen Molekulargewichtsverteilungen.

Die anionische Polymerisation zählt zu den Kettenwachstumsreaktionen, bei der das Wachstum der Kette über den nukleophilen Angriff des Kettenendes an ein neues Monomer



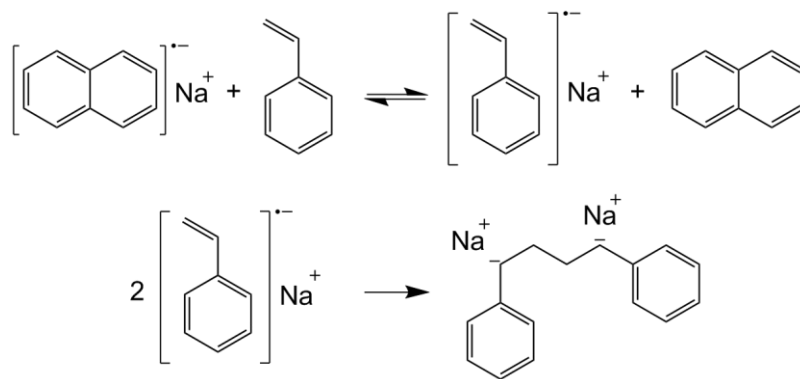
erfolgt. Aufgrund der Tatsache, dass sich die aktiven Zentren bedingt durch COULOMBSche Kräfte gegenseitig abstoßen, unterliegen die wachsenden Ketten bei idealer Reaktionsführung keiner Terminierung. Folgend wird, wie von SZWARC geprägt, von einer *lebenden* Polymerisation gesprochen.<sup>[132]</sup> Eine ideale Reaktionsführung bedeutet, dass das Reaktionssystem unter Ausschluss von Wasser, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und anderen Elektrophilen gehalten werden muss.

Für die Initiierung der Polymerisation können eine Reihe an Verbindungen eingesetzt werden. Insbesondere werden kommerziell erhältliche Alkylolithiumverbindungen, wie bspw. *sec*-Butyllithium (*sec*-BuLi), verwendet. Dabei ist die Reaktivität des Initiators in unpolaren Lösungsmitteln, wie in Abbildung 12 gezeigt, abhängig vom Grad der Assoziation.<sup>[146, 147]</sup>



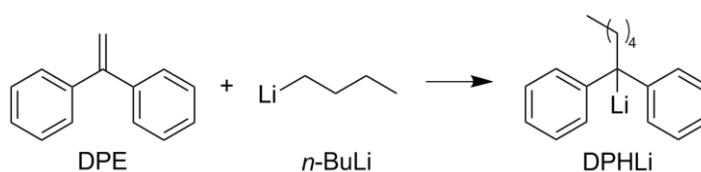
**Abbildung 12:** Abhängigkeit der Reaktivitäten von Alkylolithiumverbindungen von der jeweiligen Befähigung zur Assoziation.

Die Ausbildung von Assoziaten der Alkylolithiumverbindungen nimmt mit steigender Polarität des Lösungsmittels ab, während gleichzeitig die Reaktivität steigt.<sup>[146]</sup> Darüber hinaus können Metalle, wie bspw. Natrium, als bifunktionelle Initiatoren eingesetzt werden.<sup>[148]</sup> Diese beruhen, ähnlich wie der Initiator Natriumnaphthalid, auf einem Ein-Elektronentransfer (engl. *single electron transfer*, SET), welcher in Schema 1 für die Initiierung mit dem Monomer Styrol gezeigt ist. Die durch den SET entstehenden Radikale rekombinieren miteinander und formen so eine bifunktionelle Kette, welche folgend von beiden Seiten Monomer anlagern kann und somit für die Synthese von symmetrischen Multiblockcopolymeren geeignet ist.<sup>[133]</sup>



**Schema 1:** Mechanismus der Initiierung von Styrol mit dem Initiator Natriumnaphthalid über einen Ein-Elektronentransfer (SET) und die Rekombination der entstehenden Styrylradikale zu einem Dianion.

Ein weiterer wichtiger Initiator für die anionische Polymerisation stellt das 1,1'-Diphenylhexyllithium (DPHLi) dar. Das DPHLi ist aufgrund der beiden sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten in direkter Nachbarschaft zum Anion weniger reaktiv und eignet sich insbesondere für die Monomerklasse der Methacrylate. Die Herstellung erfolgt zumeist *in-situ* durch die, in Schema 2 gezeigte, Kombination von 1,1'-Diphenylethylen (DPE) und einem Alkylolithium, bspw. *n*-BuLi.

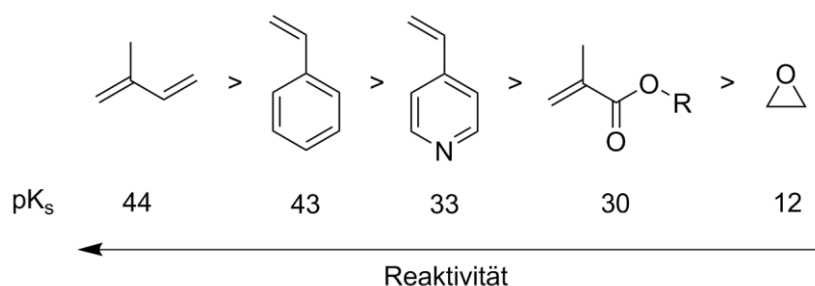


**Schema 2:** Herstellung des sterisch anspruchsvollen Initiators DPHLi aus DPE und der Alkylolithiumverbindung *n*-BuLi.

Als Monomere für die anionische Polymerisation kommen vor allem  $\alpha$ -Olefine mit elektronenziehenden Gruppen an der Doppelbindung, wie bspw. Diene, Styrole, Vinylpyridine und Methacrylverbindungen, in Frage. Des Weiteren können cyclische Verbindungen, wie 1,1'-Dimethylsilacyclobutan (DMSB), Hexamethylcyclotrisiloxan ( $\text{D}_3$ ), Ethylenoxid oder  $\epsilon$ -Caprolactam, unter Ringöffnung polymerisiert werden. Monomere mit aciden Protonen (Säuren, Alkohole) können dagegen nur unter Verwendung von Schutzgruppen in der anionischen Polymerisation verwendet werden.<sup>[133]</sup> Dazu zählt insbesondere das in dieser Arbeit verwendete 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), welches nach HIRAO mit einer Trimethylsilyl- (TMS) Schutzgruppe (dann HEMA-TMS) für die anionische Polymerisation zugänglich gemacht werden kann.<sup>[149]</sup>

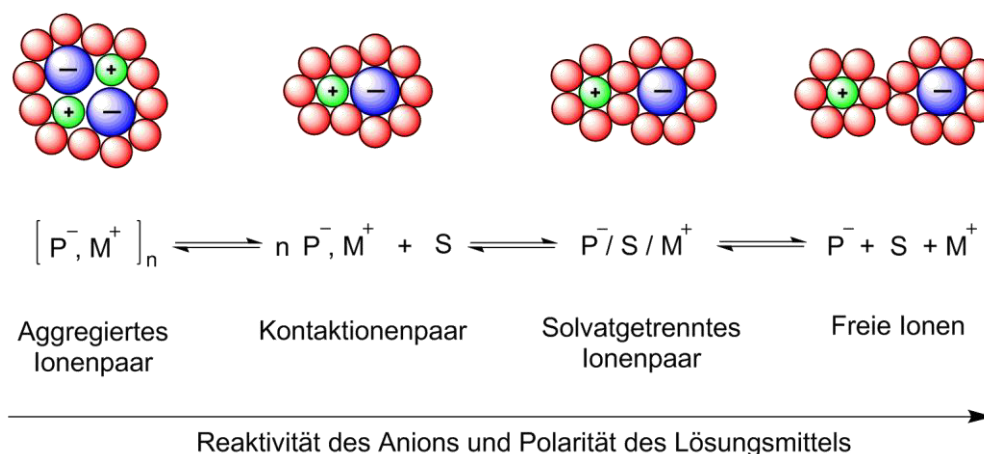


Die Herstellung von Blockcopolymeren kann über die sequentielle Addition von Monomeren geschehen. Hierbei ist es bei der Reaktionsführung unabdingbar, auf die Reihenfolge bei der Monomerzugabe zu achten, damit ein Angriff des nukleophilen Kettenendes auf das neue Monomer stattfinden kann. Die Reaktivität eines Monomers kann über den  $pK_s$ -Wert der korrespondierenden Säure abgeschätzt werden. Das Monomer mit dem höchsten  $pK_s$ -Wert muss als erstes polymerisiert werden. In Abbildung 13 ist die Reihenfolge von klassischen Monomeren unter Angabe des  $pK_s$ -Wertes der korrespondierenden Säure angegeben. Ebenso muss der  $pK_s$ -Wert des Initiators über dem des zu polymerisierenden Monomers liegen.<sup>[150-152]</sup>



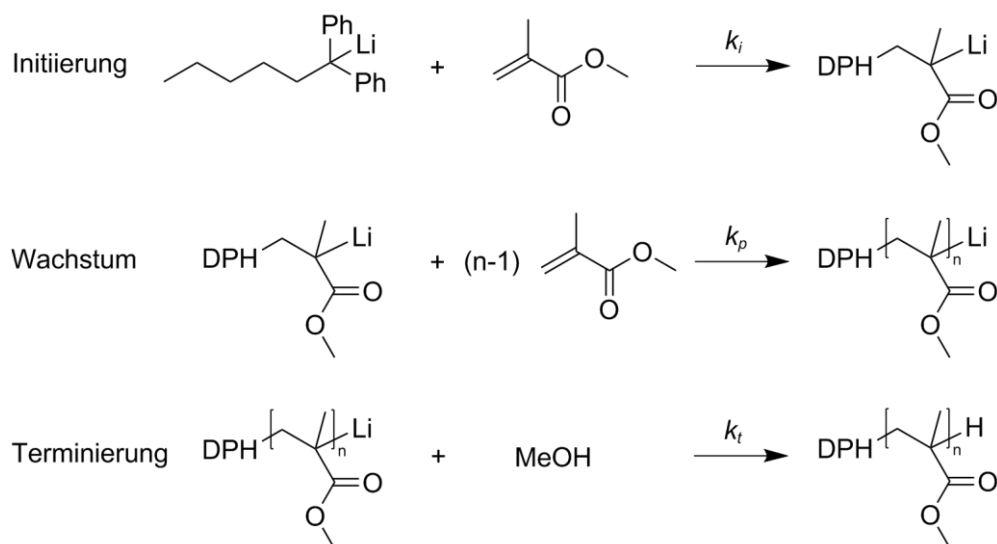
**Abbildung 13:** Darstellung der Reaktivitäten von Monomeren anhand der  $pK_s$ -Werte der korrespondierenden Säuren. R beschreibt hier eine Alkylkette bspw. Methyl.

Darüber hinaus besitzt das verwendete Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die Reaktivität sowie auf die sich ausbildende Konfiguration bei bestimmten Monomeren (bspw. Butadien oder Isopren).<sup>[153]</sup> In unpolaren Lösungsmitteln, wie Cyclohexan oder Toluol, liegen die aktiven Alkylolithiumverbindungen in Form von stabilen Aggregaten (Kontaktionenpaare) vor, während in polaren Lösungsmitteln, wie THF, die Alkylolithiumverbindungen als freie Ionen und somit hochreaktiv vorliegen. Dabei ist das Gleichgewicht ebenfalls von der Temperatur abhängig. Das nach FUOSS und WINSTEIN formulierte Gleichgewicht der möglichen Anionenpaare ist in Abbildung 14 dargestellt.<sup>[154-156]</sup>



**Abbildung 14:** FUOSS- und WINSTEIN-Gleichgewicht zur Beschreibung der Reaktivität der vorliegenden Anionenpaare in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels. Bei der bildlichen Darstellung symbolisieren die roten Kugeln das Lösungsmittel, die grünen Kugeln das Kation und die blauen Kugeln das Anion. In Anlehnung an Referenz<sup>[156]</sup>.

Im Folgenden werden der Mechanismus und eine kurze kinetische Betrachtung der anionischen Polymerisation gegeben. Anhand der gezeigten Beispielsynthese des Polymers Polymethylmethacrylat (PMMA) in Schema 3 sollen die einzelnen Teilschritte der Initiierung, des Wachstums und der Terminierung genauer erörtert werden.



**Schema 3:** Reaktionsschema der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit dem Initiator DPHLi und dem Abbruchreagenz Methanol (MeOH) zur Darstellung von Polymethylmethacrylat (PMMA).

Im Auftaktschritt wird das Monomer Methylmethacrylat (MMA) bei tiefen Temperaturen ( $< -70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) im polaren Lösungsmittel THF mithilfe des sterisch anspruchsvollen Initiators DPHLi initiiert. Die Verwendung einer Alkylolithiumverbindung wie *sec*-BuLi ist nicht möglich,

da dies einen Angriff auf die Carbonyl-Gruppe des Monomers zur Folge hätte und somit simultan zum Abbruch der Reaktion führen würde. Im Wachstumsschritt erfolgt die Anlagerung des restlichen MMAs, welcher kinetisch betrachtet deutlich langsamer als die Addition des Initiators an das Monomer stattfindet ( $k_i \gg k_p$ ). Diese Tatsache bedingt die hohe Einheitlichkeit der resultierenden Polymerketten. Somit ist die Geschwindigkeit der anionischen Polymerisation  $v$  lediglich vom Wachstumsschritt gemäß Gleichung 2 abhängig.

$$v = v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [P^*] \cdot [M] \quad (\text{Gl. 2})$$

Die Anzahl der lebenden Ketten  $[P^*]$  wird bei der anionischen Polymerisation als konstant angesehen, wodurch die apparente Geschwindigkeitskonstante  $k_{app} = k_p \cdot [P^*]$  eingeführt werden kann. Unter Einführung des Umsatzes  $X_p$  nach Gleichung 3 und Integration von Gleichung 2, kann das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration  $[M]$  in Gleichung 4 erhalten werden.

$$X_p = \frac{[M_0] - [M]}{[M_0]} \quad (\text{Gl. 3})$$

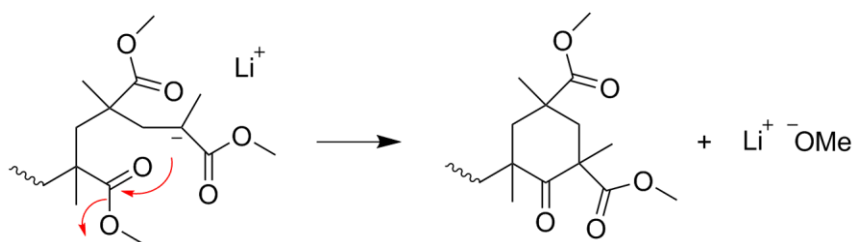
$$\ln \frac{[M_0]}{[M_t]} = -\ln(1 - X_p) = k_{app} \cdot t \quad (\text{Gl. 4})$$

Nach vollständigem Monomerumsatz kann die Polymerisation durch die Zugabe eines Elektrophils, bspw. Methanol (MeOH), terminiert oder durch die Addition eines weiteren Monomers fortgeführt werden. Weiterhin ist es möglich, gezielte Endgruppen durch die Zugabe eines geeigneten Abbruchreagenzes zu etablieren, wie bspw. eine Säure-Funktion durch Terminierung mit Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) oder eine Aldehyd-Funktion durch den Abbruch mit DMF.<sup>[133, 157]</sup>

Eine der größten Vorteile der anionischen Polymerisation liegt darin, dass unter einer idealen Reaktionsführung Polymere bzw. (Multi-)Blockcopolymere mit einer engen Molekulargewichtsverteilung erhalten werden, welche einer POISSON-Verteilung ähnelt. Der Dispersitätsindex  $D$ , welcher durch die zahlenmittleren und die gewichtsmittleren Molekulargewichte,  $M_n$  bzw.  $M_w$ , des Polymers nach Gleichung 5 bestimmt werden kann, ist für anionisch hergestellte Polymere nahezu eins. Die ebenfalls in Gleichung 5 angegebene Näherung für den Dispersitätsindex gilt ab hohen Molekulargewichten und zeigt, dass der Dispersitätsindex theoretisch mit steigendem Polymerisationsgrad  $N$  abnimmt.<sup>[147]</sup>

$$D = \frac{M_w}{M_n} \approx 1 + \frac{1}{N} \geq 1 \quad (\text{Gl. 5})$$

Als letzten Punkt in diesem Unterkapitel soll aufgrund der Verwendung von Methacrylaten in dieser Arbeit auf die auftretenden intramolekularen Terminierungsreaktionen, welche auch als *back-biting* bekannt sind, eingegangen werden. Diese anhand von PMMA in Schema 4 gezeigte Nebenreaktion tritt vor allem bei unpolaren Lösungsmitteln oder bei zu hohen Temperaturen auf und führt zum ungewünschten Abbruch der Polymerisation.



**Schema 4:** Beim Kettenwachstum von PMMA auftretende Nebenreaktion durch *back-biting*. Der nukleophile Angriff des aktiven Kettenendes auf eine Carbonylverbindung in der gleichen Kette bewirkt die Ausbildung eines stabilen 6-Ringes, wodurch die Polymerisation zum Erliegen kommt.

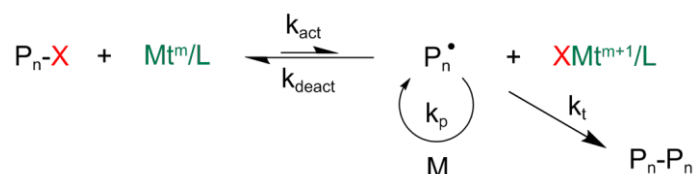
Eine kontrollierte Polymerisation von Methacrylaten findet nur in polaren Lösungsmitteln und bei tiefen Temperaturen statt. Weiterhin sollte Lithiumchlorid (LiCl) als Additiv hinzugegeben werden, welches eine Aggregatbildung der wachsenden Ketten verhindert und so eine einheitliche Kinetik sicherstellt. Dadurch kann ein hohes Maß an Kontrolle über die Polymerisation gewonnen und engverteilte Polymere erhalten werden.<sup>[158]</sup>

Im folgenden Kapitel wird die kontrollierte radikalische Polymerisation unter Atom-Transfer (ATRP) kurz dargestellt, mit der es ebenfalls möglich ist, einheitliche Polymere herzustellen.

### 2.3.2. Radikalische Polymerisation unter Atom-Transfer (ATRP)

Die 1995 erstmals von MATYJASZEWSKI<sup>[141]</sup> und SAWAMOTO<sup>[159]</sup> unabhängig voneinander beschriebene radikalische Polymerisation unter Atom-Transfer (ATRP) hat im letzten Jahrzehnt immer weiter an Bedeutung gewonnen.<sup>[143]</sup> Das liegt vor allem an den einfach handzuhabenden Reaktionsbedingungen, der großen Anzahl an zu polymerisierenden Monomeren und der kommerziellen Verfügbarkeit vieler Initiatoren, Liganden und weiteren Komponenten.<sup>[160]</sup>

Das Prinzip der ATRP basiert, wie in Schema 5 gezeigt, auf dem wechselseitigen Vorhandensein sogenannter „schlafender“ und aktiver (Polymer-)Kettenenden mit einem Metall-Liganden-Komplex ( $Mt^m/L$ ).

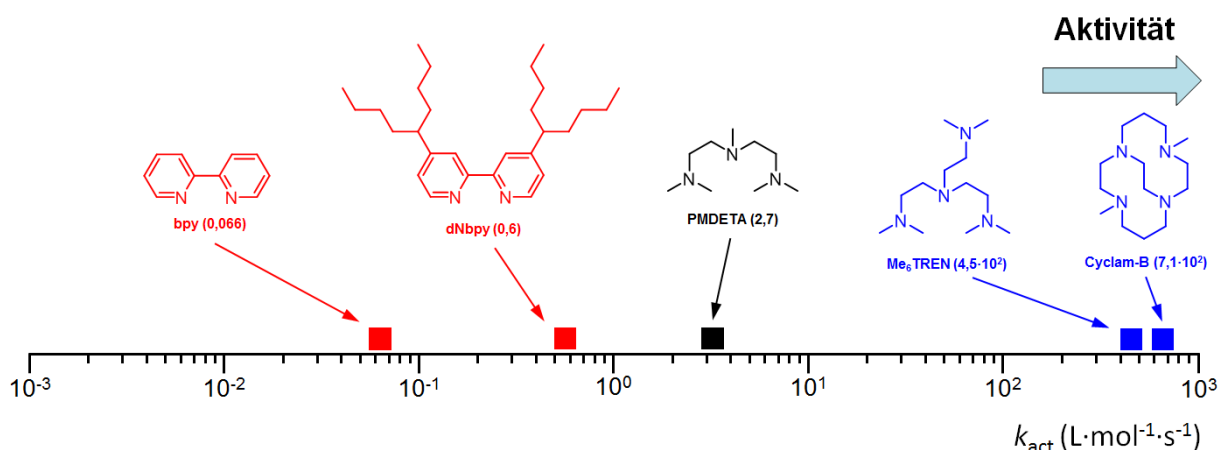


**Schema 5:** Darstellung des ATRP-Gleichgewichts, welches stark auf der Seite der inaktiven Spezies ( $\text{P}_n\text{-X}$ ) liegt. Die Polymerkette wird als  $\text{P}_n$ , das in rot dargestellte Halogen als X, das in grün dargestellte Übergangsmetall als Mt mit der Oxidationsstufe m, der Ligand als L und das Monomer als M bezeichnet. Schema in Anlehnung an Referenz<sup>[160]</sup>.

Durch eine homolytische Spaltung wird das Halogen (X) von der „schlafenden“ Polymerkette übertragen und das entstandene Radikal kann über einen Kettenwachstumsschritt Monomer anlagern. Das Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewicht liegt vorwiegend auf der Seite der „schlafenden“ Ketten ( $\text{P}_n\text{-X}$ ) ( $k_{\text{deact}} \gg k_{\text{act}}$ ). Dies führt zwar zu einer teils deutlichen Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit, allerdings treten durch die nur geringe Anzahl an aktiven Radikalen kaum Abbruchreaktionen wie Rekombinationen oder Disproportionierungsreaktionen auf. Dadurch wird die Polymerisationskontrolle deutlich erhöht, sodass im Vergleich zur freien radikalischen Polymerisation Polymere mit entsprechend engen Molekulargewichtsverteilungen generiert werden können. Aufgrund dieser Tatsache wird von einer *quasi-lebenden* Polymerisation gesprochen.

Neben der verminderten Möglichkeit zu Abbruchreaktionen muss der Initiierungsschritt schnell und vollständig verlaufen, um einheitliche (Blockco-)Polymere generieren zu können. Ähnlich wie bei der anionischen Polymerisation bereits diskutiert, verläuft das Kettenwachstum vergleichsweise langsam. Zumeist wird die ATRP zur Verhinderung von Abbruchreaktionen und folglich der Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung, vor Erreichen des vollständigen Umsatzes durch Reduzierung der Temperatur gestoppt. Die nun halogeterminierten Ketten ( $\text{P}_n\text{-X}$ ) können vom Katalysator befreit und als Makroinitiator für eine neue ATRP eingesetzt werden. Im Hinblick darauf ist die Herstellung von Blockcopolymeren möglich.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit der ATRP ist maßgeblich von dem eingesetzten Metall-Liganden-System abhängig. TANG *et al.* haben Stickstoff-haltige Liganden für ein Katalysatorsystem aus Kupfer auf ihre Aktivierungskonstanten hin untersucht.<sup>[161]</sup> Ausgewählte Liganden mit ihren Reaktivitäten sind in Abbildung 15 gezeigt.



**Abbildung 15:** Auftragung der ATRP-Aktivierungsgeschwindigkeitskonstante  $k_{act}$  für unterschiedliche Stickstoff-haltige Liganden unter Verwendung des ATRP-Initiators Ethyl  $\alpha$ -bromoisobutyrat in Acetonitril bei 35 °C. Bei den Liganden handelt es sich um 2,2'-Bipyridin (bpy) und 4,4'-Di-5-nonyl-2,2'-bipyridin (dNbpy), welche zwei Stickstoffe tragen (rot),  $N,N,N',N'$ -Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA), welcher drei Stickstoffe trägt (schwarz) und Tris(2-dimethylaminoethyl)amin (Me<sub>6</sub>TREN) und 4,11-Dimethyl-1,4,8,11-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan (Cyclam-B), welche vier Stickstoffe tragen (blau). Bearbeitet und mit Genehmigung übernommen aus Referenz<sup>[161]</sup>. Copyright © 2006, American Chemical Society.

Wie aus der Abbildung 15 hervorgeht, besitzen die unterschiedlichen Liganden der ATRP einen Reaktivitätsbereich über vier Größenordnungen hinweg. Dabei ist vor allem die Anzahl der vorhandenen Stickstoffe im Ligand ausschlaggebend für die resultierende Reaktivität. Je mehr Stickstoffe im Ligand, desto höher ist die Reaktivität. Dadurch kann die Polymerisationsgeschwindigkeit gezielt auf das verwendete System angepasst werden, wodurch eine hohe Reaktionskontrolle ermöglicht wird. Ähnliche Studien wurden für die Reaktivität des Initiators durchgeführt.<sup>[162]</sup> Die ATRP ist von einer Reihe an weiteren Faktoren, wie dem verwendeten Halogenid, der Monomerkonzentration und der Temperatur, abhängig, welche in verschiedenen Reviews ausführlich beschrieben werden.<sup>[143, 161, 163, 164]</sup>

In den letzten Jahren wurde die ATRP stetig weiterentwickelt, wodurch vor allem die Menge an benötigtem und zumeist toxischem Übergangsmetall durch die Zugabe eines Reduktionsmittels deutlich herabgesetzt oder die Anforderungen an die Reaktionsbedingungen (bspw. Vorhandensein von Sauerstoff) verringert werden konnten. Die neuen Varianten sind die *Activators (Re)Generated by Electron Transfer* (A(R)GET) ATRP<sup>[165-167]</sup>, die *Initiators for Continuous Activator Regeneration* (ICAR) ATRP<sup>[168]</sup> und die über ein Potential gesteuerte elektrochemische ATRP (eATRP).<sup>[169]</sup> Des Weiteren wurde die photoinduzierte (UV-)ATRP<sup>[170]</sup>, die *Supplemental Activation Reduction Agent* (SARA) ATRP<sup>[171]</sup> und die Ultraschall gesteuerte (Mechano) ATRP<sup>[172]</sup> beschrieben.

Die in diesem Kapitel gezeigten Polymerisationsverfahren auf Basis der anionischen und der kontrollierten radikalischen Polymerisation unter Atom-Transfer eignen sich sehr gut zur

---

Darstellung von Blockcopolymeren mit gezielt einstellbaren und einheitlichen Kettenlängen. Folglich können die Blockcopolymere für Selbstorganisationsprozesse, wie der Mikrophasenseparation, eingesetzt werden, welche im nächsten Kapitel behandelt wird.

## 2.4. Mikrophasenseparation

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren erläutert. Zu Beginn werden die thermodynamischen Hintergründe der Unverträglichkeit von zwei unterschiedlichen Homopolymeren behandelt. Anschließend wird die Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren und die damit im Zusammenhang stehenden möglichen Morphologien in fester als auch in flüssiger Phase betrachtet. Dies ist im Hinblick auf die in dieser Arbeit über Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren generierten Membranstrukturen von immenser Bedeutung.

### 2.4.1. Thermodynamik der Phasenseparation

Das Phänomen der Phasenseparation von Molekülen ist in unserem täglichen Leben und in der Natur allgegenwärtig. Ein bekanntes Beispiel ist die Entmischung bei einem System bestehend aus Wasser und Öl in zwei Phasen oder die Selbstanordnung von Lipiden zu einer Doppellipidschicht in jeder Zelle im menschlichen Körper. Aufgrund der Unverträglichkeit der meisten Polymerspezies untereinander können die gleichen separierenden Effekte bei einer Mischung aus zwei Polymeren (Polymerblend) beobachtet werden. Auf einer makroskopischen Längenskala entmischen sich die jeweiligen Polymerdomänen. Das von FLORY und HUGGINS entwickelte Gittermodell zur Beschreibung der Entmischung eines Polymerblends basiert auf der in Gleichung 6 angegebenen freien Mischungsenthalpie  $\Delta G_M$ .<sup>[173-176]</sup>

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M < 0 \quad (\text{Gl. 6})$$

Diese setzt sich aus der Mischungsenthalpie  $\Delta H_M$ , der Temperatur  $T$  und der Mischungsentropie  $\Delta S_M$  zusammen. Somit ist die Triebkraft der Entmischung von Polymeren stets die Minimierung der freien Mischungsenthalpie  $\Delta G_M$ . Ein essentieller Parameter zur Beschreibung der Mischungsenthalpie  $\Delta H_M$  stellt der dimensionslose, nach FLORY und HUGGINS benannte, Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  dar, welcher nach Gleichung 7 von den jeweiligen Wechselwirkungsenergien  $\varepsilon$  der einzelnen Polymersegmente abhängt.<sup>[177]</sup>

$$\chi_{AB} = \frac{Z}{k_B \cdot T} \cdot \left( \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) \quad (\text{Gl. 7})$$

$\varepsilon_{AB}$  beschreibt hierbei die Wechselwirkungsenergie zwischen den Polymeren A und B,  $\varepsilon_{AA}$  bzw.  $\varepsilon_{BB}$  die Wechselwirkungsenergie der identischen Polymere untereinander,  $Z$  die Anzahl der nächsten Nachbarn und  $k_B$  die BOLTZMANN-Konstante. Für die meisten Polymersysteme ist



die Wechselwirkungsenergie  $\varepsilon_{AB}$  der unterschiedlichen Segmente größer als die der gleichen Segmente ( $\frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}$ ), wodurch ein positiver Wert für den Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  erhalten wird. Demnach wird eine Entmischung für den Polymerblend erwartet. Umgekehrt weisen negative Werte von  $\chi_{AB}$  auf eine Mischbarkeit zweier Polymere hin. Die Mischungsenthalpie  $\Delta H_M$  kann unter Berücksichtigung des von FLORY und HUGGINS entwickelten Gittermodells zu Gleichung 8 formuliert werden.

$$\Delta H_M = R \cdot T \cdot \chi_{AB} \cdot \phi_A \cdot \phi_B \quad (\text{Gl. 8})$$

$R$  beschreibt die universelle Gaskonstante und  $\phi$  den Volumenbruch des jeweiligen Polymers. Darüber hinaus besitzt der Polymerisationsgrad  $N$  einen großen Einfluss auf die Phasenseparation. Nach Gleichung 9 hängt die Mischungsentropie  $\Delta S_M$  von dem jeweiligen Polymerisationsgrad  $N$  und dem Volumenbruch  $\phi$  des jeweiligen Polymers ab.

$$\Delta S_M = -R \cdot \left( \frac{\phi_A}{N_A} \cdot \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \cdot \ln \phi_B \right) \quad (\text{Gl. 9})$$

Bei hohen Polymerisationsgraden wird die Mischungsentropie  $\Delta S_M$  kleiner, wodurch eine Entmischung des Systems bevorzugt wird. Aus den gemachten Überlegungen kann die sogenannte FLORY-HUGGINS-Gleichung als Gleichung 10 geschrieben werden.

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \chi_{AB} \cdot \phi_A \cdot \phi_B - \frac{\phi_A}{N_A} \cdot \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \cdot \ln \phi_B \quad (\text{Gl. 10})$$

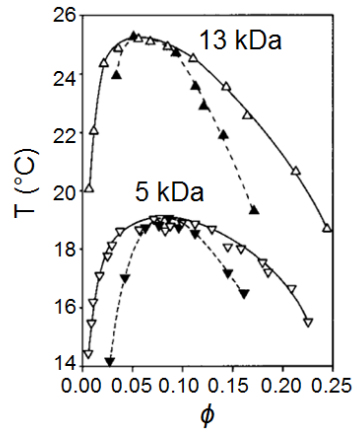
Es wird deutlich, dass der Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  einen großen Einfluss auf die Mischbarkeit eines Systems besitzt. Der Parameter ist nach Gleichung 11 von der Temperatur abhängig.

$$\chi \sim B + \frac{A}{T} \quad (\text{Gl. 11})$$

Die Konstanten  $A$  und  $B$  sind stoffspezifische Parameter, welche sowohl von der Kettenlänge als auch von der Polymerzusammensetzung abhängen können.<sup>[178]</sup> Es zeigt sich, dass  $\chi$  invers proportional von der Temperatur ist und folglich der Beitrag der Mischungsenthalpie bei hohen Temperaturen minimal wird. Eine Mischung der Polymere wird somit thermodynamisch begünstigt.

Eine Polymerlösung kann durch eine Veränderung der Konzentration oder der Temperatur von einem (meta)stabilen homogenen in einen phasenseparierten Bereich übergehen. Dieser Vorgang wird spinodale Entmischung genannt und kann anhand der in Abbildung 16 gezeigten Untersuchungen von TAKANO *et al.* am Phasenverhalten von Polyisopren bei

unterschiedlichen Molekulargewichten mit dem Lösungsmittel Dioxan demonstriert werden.<sup>[179]</sup>



**Abbildung 16:** Phasendiagramm von zwei Polyisoprenlösungen in Dioxan mit unterschiedlichen Molekulargewichten abhängig vom Volumenanteil  $\phi$  an PI. Die Binodale ist die durchgezogene Linie, welche durch die nicht ausgefüllten Dreiecke gebildet wird. Diese trennt den homogenen vom metastabilen Bereich. Die gestrichelte Linie, welche von den ausgefüllten Dreiecken aufgebaut wird, ist die Spinodale und trennt den metastabilen vom instabilen Bereich. Bearbeitet und mit Genehmigung übernommen aus Referenz<sup>[179]</sup>. Copyright © 1985, Springer Nature.

Wie bereits durch die FLORY-HUGGINS-Gleichung gesehen, führen höhere Molekulargewichte zu einer schlechteren Löslichkeit des Polymers in einem Lösungsmittel. Bei einer ausreichend hohen Temperatur besteht aufgrund des größeren Beitrags des Mischungsentropieterms  $\Delta S_M$  eine vollständige Mischbarkeit. Wird die Temperatur oder die Konzentration verändert, sodass die Binodale (durchgezogene Linie in Abbildung 16) überschritten wird, befindet sich das System im metastabilen Bereich und es kann eine Phasenseparation in Form von Keimbildung und Wachstum eintreten. Falls die Zusammensetzung oder die Temperatur des Systems innerhalb des durch die Spinodalen (gestrichelte Linie in Abbildung 16) abgegrenzten Bereichs liegt, ist das System im instabilen Bereich und eine spontane (spinodale) Entmischung findet statt. Dabei wird zumeist ein bikontinuierliches Netzwerk ausgebildet, welches nach der CAHN-HILLIARD-Theorie umso größere Domänen der Phasen aufweist, wenn die Zusammensetzung bzw. die Temperatur des Systems nahe an der Spinodalen liegt. Diese Abhängigkeit kann mittels Gleichung 12 beschrieben werden.<sup>[16, 55, 180, 181]</sup>

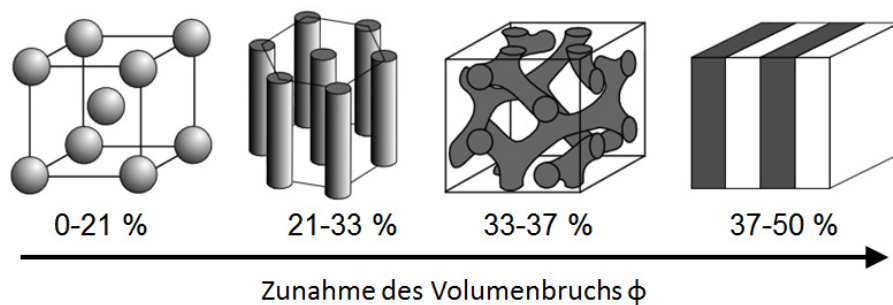
$$\frac{1}{d} \sim \sqrt{\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi^2}} \quad (\text{Gl. 12})$$

Dabei ist  $d$  der Abstand der Domänen (periodische Länge),  $\Delta G_M$  die freie Mischungsenthalpie und  $\phi$  der Volumenbruch des Polymers. Eine Phasenseparation kann analog zu den

Polymerlösungen oder Polymerblends auch bei Blockcopolymeren auftreten und wird im Folgenden beschrieben.

## 2.4.2. Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren

Die Entmischung von Blockcopolymeren erfolgt aufgrund der kovalenten Verknüpfung der Blocksegmente auf der Nanometerskala im Bereich von 10 nm bis 100 nm. Die durch diese Mikrophasenseparation entstehenden regelmäßigen und langreichweitig geordneten Strukturen in der Festphase (Bulk) hängen in erster Linie vom Volumenbruch der jeweiligen Komponenten ab.<sup>[182]</sup> Wie in Abbildung 17 zu sehen ist, sind die für Blockcopolymere möglichen Morphologien kubisch innenzentrierte Kugeln, hexagonal angeordnete Zylinder, Doppel-Gyroide und Lamellen.

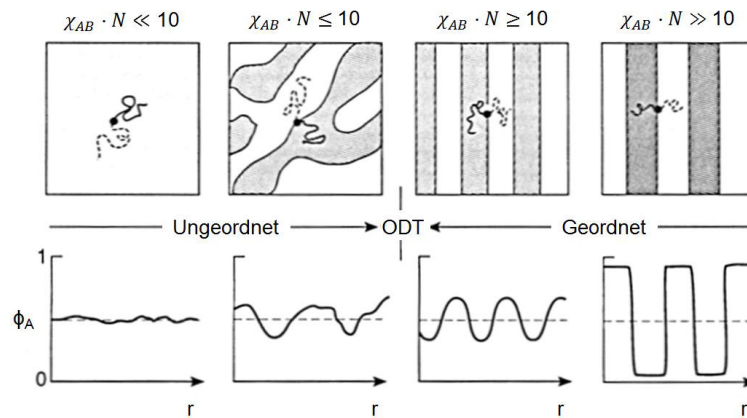


**Abbildung 17:** Durch Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren entstehende Morphologien in der Festphase im Nanometermaßstab. Abhängig vom Volumenbruch resultieren kubisch innenzentrierte Kugel-, hexagonal gepackte Zylinder-, Doppel-Gyroid- oder Lamellare-Strukturen. Bearbeitet und mit Genehmigung übernommen aus Referenz<sup>[183]</sup>. Copyright © 2005, Springer Nature.

Das Produkt aus dem Polymerisationsgrad  $N$  und dem FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  wird Unverträglichkeit genannt. Nach der von LEIBLER entwickelten *Mean-Field-Theorie* (MFT)<sup>[76]</sup> kann die Unverträglichkeit, zur Klassifizierung der Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren, in verschiedene Bereiche eingeteilt werden:<sup>[176]</sup>

$\chi_{AB} \cdot N \leq 10$	<i>weak segregation limit</i> (WSL)
$\chi_{AB} \cdot N \approx 10 - 50$	<i>intermediate segregation limit</i> (ISL)
$\chi_{AB} \cdot N > 100$	<i>strong segregation limit</i> (SSL)

In den Arbeiten von BATES wird die Ausbildung der Morphologie in symmetrischen Blockcopolymeren in Abhängigkeit der Unverträglichkeit, wie in Abbildung 18 gezeigt, dargestellt.<sup>[177]</sup>



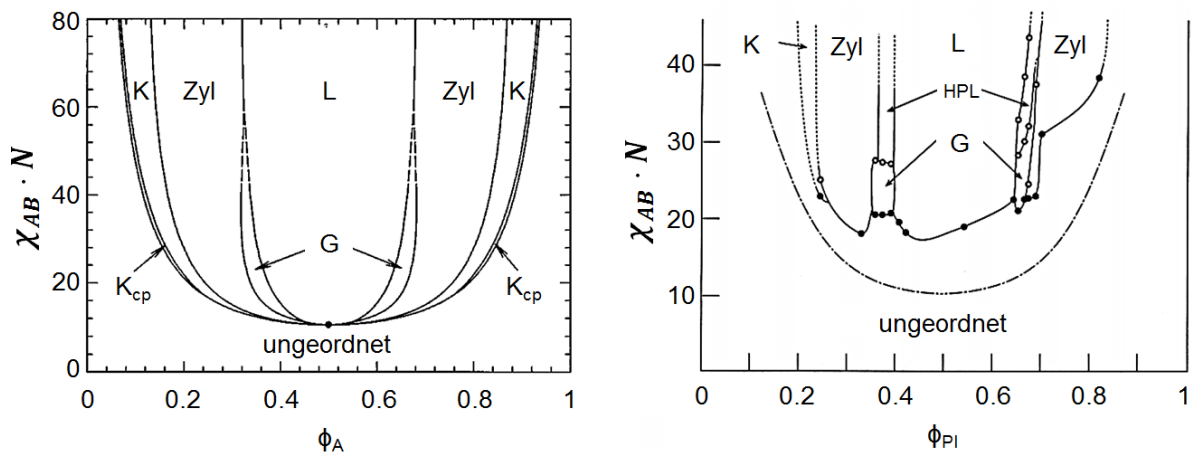
**Abbildung 18:** Strukturentwicklung von symmetrischen Blockcopolymeren in Abhängigkeit der Unverträglichkeit. Schematische Darstellung der Morphologie und graphische Darstellung der Verteilung der jeweiligen Blocksegmente. Der Übergang von einer ungeordneten zu einer geordneten Struktur (ODT) ist ebenfalls veranschaulicht. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[177]</sup>. Copyright © 1991, The American Association for the Advancement of Science.

Nach der MFT-Theorie ist das *weak segregation limit* (WSL) bei Werten der Unverträglichkeit von kleiner oder gleich 10 stark von der Entropie abhängig.<sup>[76]</sup> Wie in Abbildung 18 zu sehen ist, gibt es keine scharfen Phasengrenzen, sodass im Gleichgewicht eine ungeordnete Phase vorliegt. Der Übergang von einer ungeordneten zu einer geordneten Morphologie (engl. *order disorder transition*, ODT) kann der Theorie nach für symmetrische Blockcopolymere ( $\phi_A = \phi_B = 0.5$ ) bei einer Unverträglichkeit ( $\chi_{AB} \cdot N$ ) von 10,5 stattfinden. Dort sind die enthalpischen und entropischen Beiträge im Gleichgewicht. Steigt die Unverträglichkeit, wird zunächst das *intermediate segregation limit* (ISL) und bei hoher Unverträglichkeit der Bereich des *strong segregation limits* (SSL) erreicht. Im SSL gibt es eine scharfe Grenzfläche zwischen den einzelnen Phasen und die Polymerketten liegen in diesem Bereich gestreckt vor. Die Grenzfläche, in denen beide Polymere vorliegen, wird vernachlässigbar klein. Die ersten Beiträge zur Beschreibung des SSL stammen von MEIER<sup>[184]</sup> und SEMENOV.<sup>[185]</sup> Eine weitaus umfassendere Beschreibung wurde von HELFAND und WASSERMANN<sup>[186, 187]</sup> durch die Entwicklung der *self-consistent field* Theorie (SCFT) ermöglicht. So konnten die drei klassischen Morphologien der Kugeln, Zylinder und Lamellen (vgl. Abbildung 17) in den WSL und SSL Regimen gut berechnet werden. Dabei ist der Abstand  $d$  der Domänen im SSL nach

SEMENOV vor allem vom Polymerisationsgrad  $N$ , der Kuhn-Länge  $l_k$  und dem FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$ , gemäß Gleichung 13, abhängig.<sup>[188]</sup>

$$d \cong l_k \cdot N^{2/3} \cdot \chi_{AB}^{1/6} \quad (\text{Gl. 13})$$

Die komplexeren gyroiden Strukturen, welche experimentell von der Gruppe um SCHULZ<sup>[189]</sup> am Blockcopolymer Polystyrol-*block*-Poly(2-vinylpyridin) (PS-*b*-P2VP) und der Gruppe um HADJUK<sup>[190]</sup> am Blockcopolymer PS-*b*-PI beobachtet wurden, konnten erst durch die Arbeiten von MATSEN<sup>[191, 192]</sup> mithilfe der SCFT erklärt werden. Durch die Verbindung der beiden Grenzfälle SSL und WSL konnte die Mikrophasenseparation über den gesamten Bereich der Unverträglichkeit hinweg beschrieben und ein theoretisches Phasendiagramm in Abhängigkeit der Unverträglichkeit ( $\chi_{AB} \cdot N$ ) und des Volumenanteils  $\phi$  entwickelt werden. Das in Abbildung 19 (Links) gezeigte Phasendiagramm zeigt die stabilen Bereiche in denen Kugel-, Zylinder-, Doppel-Gyroid- und Lamellare-Morphologien möglich sind.

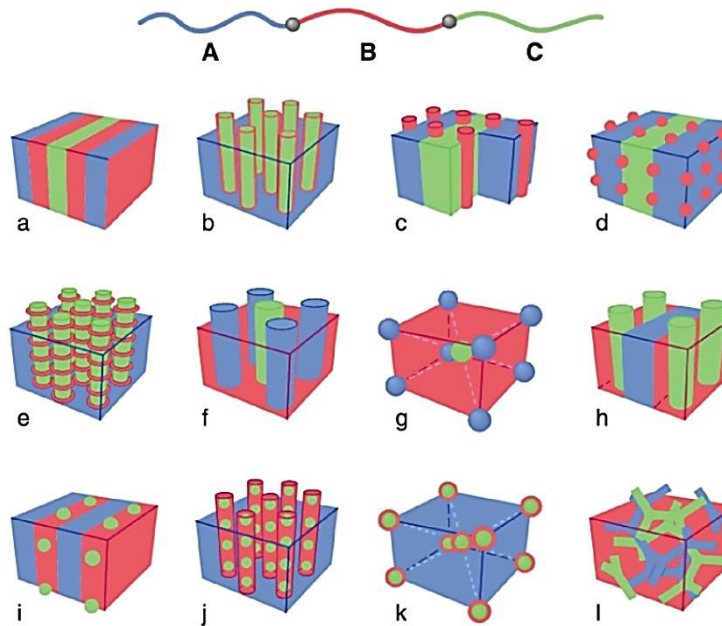


**Abbildung 19:** Links: Theoretisches Phasendiagramm für Blockcopolymere nach MATSEN. Abhängig vom Volumenbruch  $\phi$  und der Unverträglichkeit der Blockcopolymere sind kubisch raumzentrierte Kugelstrukturen (K), hexagonal dichtest gepackte Zylinderstrukturen (Zyl) und lamellare Strukturen (L) möglich. Ebenfalls gezeigt sind die komplexere Doppelgyroidstruktur (G) und die metastabile dicht gepackte Kugelstruktur ( $K_{cp}$ ). Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[192]</sup>. Copyright © 1997, AIP Publishing. Rechts: Experimentell bestimmtes Phasendiagramm des Blockcopolymers PS-*b*-PI nach KHANDPUR. Neben den theoretisch beschriebenen Strukturen ist die metastabile hexagonale perforierte Lamellenstruktur (HPL) dargestellt. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[193]</sup>. Copyright © 1995, American Chemical Society.

Darüber hinaus wurden weitere metastabile Phasen, wie die hexagonale perforierte Schichtstruktur von KHANDPUR *et al.* in der Nähe der ODT, beschrieben.<sup>[193]</sup> Ebenfalls wurde das Phasendiagramm von KHANDPUR experimentell für das Blockcopolymer PS-*b*-PI bestimmt,

welches in Abbildung 19 (Rechts) dargestellt ist und sehr gut mit dem über die MFT und SCFT berechneten Diagramm übereinstimmt.

Während die Morphologieausbildung von Blockcopolymeren sehr gut untersucht und verstanden ist, wird bei Triblockterpolymeren die Anzahl an möglichen Strukturen um ein Vielfaches erhöht.<sup>[182, 194, 195]</sup> Einige der möglichen Strukturbeispiele sind in Abbildung 20 gezeigt.

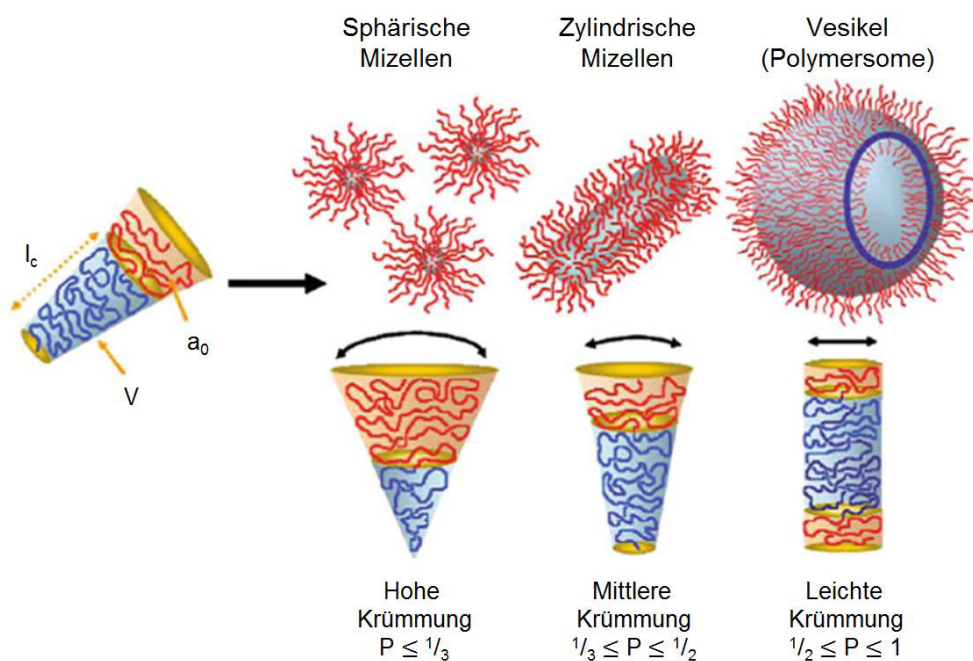


**Abbildung 20:** Darstellung von 12 der möglichen Morphologien in der Festphase eines Triblockterpolymers. Die einzelnen Blocksegmente sind farbig gekennzeichnet. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[182]</sup>. Copyright © 2003 Elsevier Ltd.

Durch das Vorhandensein eines weiteren Blocksegments verkomplizieren sich die Berechnungen durch die zusätzlichen FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter zwischen den einzelnen Blocksegmenten. Vor allem die Gruppe um STADLER hat sich mit der Erforschung der Triblockterpolymorphologien beschäftigt.<sup>[196-200]</sup> In dieser Arbeit wird nicht näher auf die komplexe Morphologieausbildung von Triblockterpolymeren eingegangen. Der Leser wird hierfür auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen.<sup>[182, 183, 201-205]</sup>

Im letzten Teil dieses Kapitels wird auf die Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren in Lösung eingegangen. Aufgrund der unterschiedlichen Lösungseigenschaften der beteiligten Blocksegmente können abhängig von dem (selektiven) Lösungsmittel, der Kettenlänge und der Zusammensetzung des Blockcopolymers unterschiedliche Morphologien in Lösung

ausgebildet werden. Blockcopolymere liegen unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (engl. *critical micelle concentration*, CMC) vollkommen gelöst vor. In diesem Fall wird von sogenannten Unimeren gesprochen. Da die CMC für Blockcopolymere sehr gering ist, findet selbst bei niedrigen Konzentrationen eine Mikrophasenseparation statt. Dieses Verhalten ist besonders stark für amphiphile Blockcopolymere ausgeprägt, welche sowohl ein hydrophiles als auch ein hydrophobes Segment tragen. Einige der ausgebildeten Morphologien sind die in Abbildung 21 dargestellten sphärischen Mizellen, zylindrischen Mizellen und die Polymersome.<sup>[206-208]</sup>



**Abbildung 21:** Darstellung der durch Mikrophasenseparation resultierenden Blockcopolymermorphologien in Lösung. Neben sphärischen Mizellen (gezeigt sind „haarige Mizellen“) können zylindrische Mizellen und Polymersome beobachtet werden. Das verwendete Lösungsmittel ist selektiv für das in Rot gezeichnete Polymersegment. Mithilfe des Packungsparameters  $P$  können die Strukturen von der jeweiligen Krümmung der Grenzflächen abgeschätzt werden. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[207]</sup>. Copyright © 2009, John Wiley and Sons.

Wie im vorherigen Kapitel erläutert, ist die Triebkraft der Entmischung die Minimierung der Kontaktfläche zwischen den einzelnen Blocksegmenten im Polymer. Die Grenzfläche wird dabei abhängig von der Zusammensetzung des Polymers unterschiedlich stark gekrümmt, was letztlich die Morphologie der Nanostruktur bestimmt (vgl. Abbildung 21). Nach dem Modell von ISRAELACHVILI kann die resultierende Krümmung der Grenzfläche über den sogenannten Packungsparameter  $P$  nach Gleichung 14 abgeschätzt werden.<sup>[209]</sup>

$$P = \frac{V}{l_c \cdot a_0} \quad (\text{Gl. 14})$$



---

Dieser setzt sich aus dem Volumen  $V$  und der Konturlänge  $l_c$  sowie dem mittleren Grenzflächenbedarf  $a_0$  des im Kern befindlichen Segments zusammen. Es werden für Packungsparameter kleiner als  $1/3$  sphärische Mizellen, zwischen  $1/3$  und  $1/2$  zylindrische Mizellen und größer als  $1/2$  Polymersome erwartet.

Die am häufigsten gefundene Morphologie von Blockcopolymeren in Lösung sind sphärische Mizellen. Diese können in Abhängigkeit des Größenverhältnisses von der löslichen Korona und des unlöslichen Kerns in zwei unterschiedliche Typen klassifiziert werden. Falls das Korona-bildende Blocksegment länger als das Kern-bildende ist, wird die Morphologie als „haarige Mizellen“ (engl. *hairy micelles*) und im anderen Falle als „kurzgeschorene Mizellen“ (engl. *crew-cut micelles*) bezeichnet. Nach FÖRSTER *et al.* korreliert der Radius  $R$  der Mizelle und die Anzahl an Polymerketten pro Mizelle mit dem Polymerisationsgrad  $N$  des beteiligten Polymers und kann somit gesteuert werden. Für die „haarigen Mizellen“ skaliert der Radius mit  $R \sim N^{3/5}$  und für die „kurzgeschorenen Mizellen“ mit  $R \sim N^{2/3}$ .<sup>[210, 211]</sup>

Die weniger beobachteten zylindrischen Mizellen sind zu erwarten, wenn der Raumbedarf der Ketten im Kern im Vergleich zu dem der Schale groß ist (vgl. Packungsparameter). Die Länge eines als steif angesehenen Segments innerhalb einer Mizelle wird als Persistenzlänge  $l_p$  bezeichnet. Ist die Mizelle wesentlich größer als die Persistenzlänge werden sie als wurmartige Mizellen, andernfalls als stäbchenförmige Mizellen definiert.<sup>[178, 207, 212]</sup>

Die aus Blockcopolymeren gebildeten Polymersome haben seit ihrer ersten Beschreibung von der Gruppe um EISENBERG im Jahre 1995 zunehmend mehr Aufmerksamkeit erhalten.<sup>[208, 213-215]</sup> Diese bestehen aus einem großen löslichen und einem kleinen unlöslichen Blocksegment. Die über Mikrophasenseparation erhaltene kugelförmige Morphologie besteht aus einer Membran, welche analog zu biologischen Membranen wie eine Doppelschicht aufgebaut ist (vgl. Abbildung 21). Diesbezüglich finden die formstabilen Polymersome vor allem in der Medizin als Wirkstoffträger zur gezielten Freisetzung<sup>[216, 217]</sup> oder als mögliche Nanoreaktoren<sup>[126, 218]</sup> Anwendung.

Die Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren in Lösung und in der Festphase bietet umfangreiche Möglichkeiten zur Herstellung von nanostrukturierten Materialien über das *Bottom-Up*-Prinzip. Dies konnte anhand der theoretischen Beschreibung und diverser Beispiele in diesem und vor allem im vorherigen Kapitel 2.2 demonstriert werden. Die Verwendung von Blockcopolymeren als Ausgangsmaterial für die Herstellung von asymmetrischen Membranen über die Mikrophasenseparation ist für diese Arbeit von immenser Bedeutung und wird im folgenden Kapitel im Detail vorgestellt.



---

## 2.5. Blockcopolymermembranen

In diesem Kapitel werden die Bildungsprozesse zur Herstellung von Blockcopolymermembranen dargelegt. Hierfür wird zunächst auf relevante Löslichkeitsparameter und deren Anwendung eingegangen, bevor die bekannten Herstellungsverfahren für Blockcopolymermembranen vorgestellt werden. Der in dieser Arbeit verwendete Selbstanordnungs- und Nicht-Lösungsmittel induzierte Phasenseparationsprozess (engl. *self-assembly and non-solvent induced phase separation*, SNIPS) wird ausführlich beschrieben und zugrundeliegende Parameter detailliert diskutiert. Im Anschluss werden die für diese Arbeit wichtigen Stimulus-responsiven Polymere und deren Verwendung in Blockcopolymermembranen aufgezeigt. Abschließend werden Möglichkeiten zur Postfunktionalisierung der nanostrukturierten Materialien anhand von aktuellen Arbeiten aus der Fachliteratur aufgezeigt und deren Anwendungspotential evaluiert.

### 2.5.1. Löslichkeitsparameter

Für die Herstellung von asymmetrischen Membranen aus Blockcopolymeren müssen diese vor der Verarbeitung zunächst in Lösung gebracht werden. Wie die folgenden Kapitel zeigen werden, spielt das Lösungsmittel bzw. das verwendete Lösungsmittelgemisch eine signifikante Rolle für die Ausbildung von nanoporösen Materialien. Die hierfür notwendige Abschätzung im Hinblick auf die Löslichkeit bzw. die Wechselwirkung der jeweiligen Blocksegmente mit dem Lösungsmittel kann mithilfe von Löslichkeitsparametern getroffen werden. Solche Parameter finden bereits seit vielen Jahren Anwendung in der Lack-, Farben- und Beschichtungsindustrie.<sup>[219-222]</sup>

Den Grundbaustein zu dieser Betrachtung lieferten HILDEBRAND und SCOTT im Jahre 1950 durch die Einführung des sogenannten HILDEBRANDT-Löslichkeitsparameters  $\delta_T$ .<sup>[223]</sup> Dieser basiert auf der kohäsiven Energiedichte des betrachteten Materials und somit auf der Energie, die benötigt wird, um alle Moleküle des Materials vollständig voneinander zu trennen. Die direkte Berechnung des Parameters für eine Substanz ist über die molare Verdampfungsenthalpie und das molare Volumen möglich. Jedoch ist der HILDEBRANDT-Löslichkeitsparameter lediglich auf unpolare Lösungsmittel und deren Mischungen anwendbar, da keine Wechselwirkungen der Moleküle über Dipolmomente oder Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt werden. Eine tabellarische Auflistung vieler HILDEBRANDT-Löslichkeitsparameter kann in der Fachliteratur eingesehen werden.<sup>[221, 222, 224]</sup>

Im Jahre 1979 wurden durch die Arbeiten von HANSEN weitere Löslichkeitsparameter eingeführt, die sogenannten HANSEN-Löslichkeitsparameter.<sup>[219]</sup> HANSEN erweiterte das Prinzip von HILDEBRANDT und teilte die Löslichkeitsparameter in drei Beiträge auf. Diese setzen sich aus den Anteilen für die LONDON-Wechselwirkungen (Dispersionskräfte)  $\delta_D$ , die dipolaren Wechselwirkungen  $\delta_P$  und die polaren Wasserstoffbrückenbindungen  $\delta_H$  zusammen. Aus diesen drei HANSEN-Löslichkeitsparametern kann anhand von Gleichung 15 der HILDEBRANDT-Parameter  $\delta_T$  berechnet werden.

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (\text{Gl. 15})$$

Die Bestimmung der Löslichkeitsparameter für Polymere wird aufgrund der zumeist nicht vorhandenen Verdampfungsenthalpie über indirekte Methoden bestimmt. Dazu zählt unter anderem die Messung des osmotischen Drucks, des Refraktionsindex oder des Quellverhaltens des Polymers.<sup>[225, 226]</sup> Die Löslichkeitsparameter nach HANSEN können in einem kartesischen Koordinatensystem<sup>[222]</sup> oder leicht abgewandelt in einer sogenannten TEAS-Auftragung<sup>[222, 227]</sup> visualisiert werden. Dadurch ist es möglich, die Löslichkeit eines Polymers abzuschätzen. Die (komplexe) Morphologie oder die eventuelle Teilkristallinität des Polymers wird in den Parametern nicht berücksichtigt, weshalb die Parameter lediglich als Richtwerte dienen.

In Tabelle 2 sind einige Löslichkeitsparameter nach HANSEN und HILDEBRANDT für ausgewählte Lösungsmittel und Polymere, für die in dieser Arbeit relevanten Systeme, angegeben. Weitaus ausführlichere Tabellen sind in der Fachliteratur zu finden.<sup>[222, 224, 228, 229]</sup>

**Tabelle 2:** HANSEN- und HILDEBRANDT-Löslichkeitsparameter für ausgewählte Lösungsmittel und Polymere. Die Löslichkeit zweier Substanzen ist umso besser, je ähnlicher die Werte der Löslichkeitsparameter sind. Die neu eingeführten Abkürzungen stehen für Chloroform (CHCl<sub>3</sub>), Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) und Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PHEMA).<sup>[222, 224, 228, 229]</sup>

	$\delta_D$ / MPa <sup>0,5</sup>	$\delta_P$ / MPa <sup>0,5</sup>	$\delta_H$ / MPa <sup>0,5</sup>	$\delta_T$ / MPa <sup>0,5</sup>
CHCl <sub>3</sub>	17,8	3,1	5,7	19,0
THF	16,8	5,7	8,0	19,4
Dioxan	19,0	1,8	7,4	20,5
DMF	17,4	13,7	11,3	24,8
Wasser	15,5	16,0	42,4	47,9
PS	18,1	1,0	4,1	19,0
PEO	17,3	3,0	9,4	19,9
P4VP	18,1	6,8	7,2	20,6
PMMA	18,6	10,5	7,5	22,7
PHEMA	17,3	6,6	15,8	24,3

---

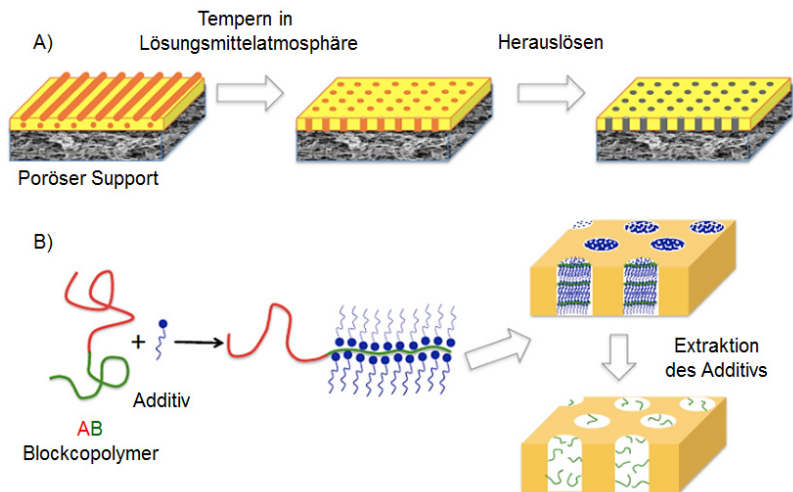
Anhand von Tabelle 2 kann die Verwendung der vorgestellten Löslichkeitsparameter veranschaulicht werden. Demnach kann für das häufig zur Herstellung von Blockcopolymermembranen verwendete Polystyrol-*block*-Poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP) festgehalten werden, dass die HANSEN-Löslichkeitsparameter der einzelnen Blocksegmente sich hinsichtlich der dipolaren und der Wasserstoffbrückenbindungsanteile deutlich unterscheiden. Dies bedingt eine unterschiedliche Löslichkeit. Folglich ist DMF ein selektives Lösungsmittel für den P4VP-Block, da die Werte der Löslichkeitsparameter der beiden Blocksegmente gut übereinstimmen. Das Lösungsmittel THF erscheint dagegen als ein nicht-selektives Lösungsmittel, da die Werte für beide Blocksegmente in ähnlichen Abständen liegen. Somit können Voraussagen über die Löslichkeiten der einzelnen Segmente im Polymer getroffen werden, was für die nachfolgenden Prozesse zur Herstellung von nanoporösen Membranen eine enorm große Bedeutung einnimmt.<sup>[229]</sup>

Im nächsten Kapitel werden verschiedene, auf Blockcopolymeren basierende, Membranbildungsprozesse vorgestellt. Im Anschluss werden die Einflussfaktoren für den in dieser Arbeit verwendeten Membranbildungsprozess detailliert beschrieben.

### **2.5.2. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymermembranen**

Zur Herstellung von Membranen aus Blockcopolymeren wurden die unterschiedlichsten Methoden entwickelt. Dabei basieren alle Verfahren auf der in Kapitel 2.4 vorgestellten Mikrophasenseparation und den daraus resultierenden Morphologien mit hoher Ordnung. Bei den im Folgenden gezeigten Materialien handelt es sich um Membranen, welche aufgrund der Porengröße für die Ultrafiltrationsanwendungen geeignet sind (vgl. Tabelle 1).

Die für eine Membrananwendung interessanten Morphologien sind die des Zylinders, welcher eine senkrechte Orientierung zur Oberfläche besitzt (vgl. Abbildung 17) und die des Gyroids. Letztere Morphologie ist jedoch nur schwer zugänglich, weshalb darauf in dieser Arbeit nicht eingegangen wird.<sup>[15]</sup> Um eine poröse Membran herzustellen, müssen die durch Mikrophasenseparation gebildeten Zylinder als offene Poren vorliegen. Die in Abbildung 22 (Route A) gezeigte Möglichkeit besteht darin, dass Blockcopolymer so aufzubauen, dass ein (chemischer oder thermischer) Abbau des kleineren, zylinderformenden Blocksegments realisierbar ist.<sup>[17]</sup>



**Abbildung 22:** Herstellung poröser Blockcopolymermembranen über Extraktion des A: zylinderformenden Blocksegments oder des B: für das zylinderformende Blocksegment selektiven Additivs. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[11]</sup>. Copyright © 2016, American Chemical Society.

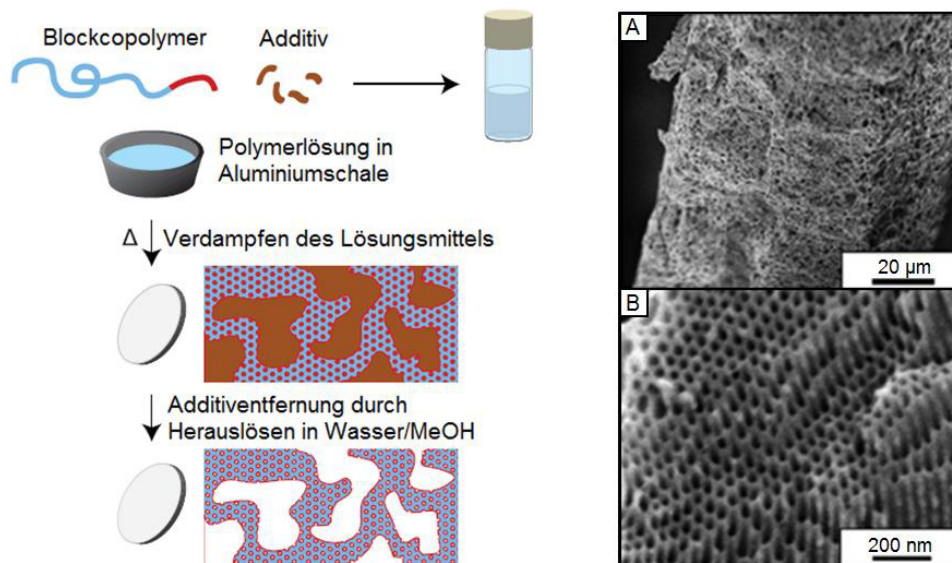
Die senkrechte Orientierung der Zylinder ist bei dieser Methodik von immenser Bedeutung, jedoch ist die parallele Anordnung aus thermodynamischer Sicht zumeist begünstigt.<sup>[230]</sup> Wie YANG *et al.* berichten, kann die senkrechte Orientierung der Zylinder begünstigt werden, wenn der Blockcopolymerfilm auf einem Substrat aufgetragen wird, welches eine dünne Beschichtung aus einem statistischen Copolymer der gleichen Monomerbausteine besitzt.<sup>[231]</sup> Eine weitere Optimierung kann durch das Tempern der Filme über einen langen Zeitraum bei erhöhten Temperaturen erreicht werden. Gleichzeitig wird dieser Prozess durch das Vorhandensein einer Lösungsmittelatmosphäre (engl. *solvent annealing*) verstärkt.<sup>[232, 233]</sup>

Die Gruppe um HILLMYER hat 2001 für das Blockcopolymer Polystyrol-*block*-Polylactid (PS-*b*-PLA) eine Zylindermorphologie beschrieben. Durch die anschließende Behandlung mit Natronlauge konnten die aus PLA bestehenden Zylinder abgebaut werden, wodurch ein poröser Film mit offenen Poren zurückblieb.<sup>[234]</sup> In weiteren Arbeiten konnte der Film, welcher eine Dicke von ca. 4  $\mu\text{m}$  aufwies, auf ein poröses Substrat übertragen und Retentionsmessungen bei einer sehr niedrigen Flussrate durchgeführt werden.<sup>[235]</sup> Um die entstehende Porenwand weiter funktionalisieren zu können und die Membran somit für weitere Anwendungsmöglichkeiten zugänglich zu machen, konnten GRANDE *et al.* eine Carboxyl-Funktionalität zwischen dem PS und dem PLA Block integrieren, welche nach basischer Hydrolyse des PLA Segments an der Porenwand verbleibt.<sup>[236]</sup> Blockcopolymerfilme mit Zylindermorphologie bestehend aus Polystyrol-*block*-Polyethylenoxid (PS-*b*-PEO) wurden verwendet, um poröse Membranen durch das Herauslösen der Zylinder bestehend aus PEO mithilfe von Iodwasserstoffsäure bzw. Kaliumiodid zu erzeugen.<sup>[237, 238]</sup> Weiter konnten

---

SCHUMERS *et al.* zwischen den Blocksegmenten des Blockcopolymers PS-*b*-PEO eine über UV-Licht abspaltbare und auf  $\sigma$ -Nitrobenzyl-basierende Gruppe einbringen, wodurch der Zylinder selektiv abgebaut werden konnte. Die entstehende Carboxylgruppe an der Porenwand konnte mit einem fluoreszierenden Farbstoff funktionalisiert und somit nachgewiesen werden.<sup>[239]</sup> RÜTTIGER *et al.* haben dünne Filme auf Basis von Blockcopolymeren bestehend aus Polyisopren (PI) und aus dem Eisen-haltigen Polyferrocenylmethacrylat (PFMMA) hergestellt. Der PI-Block konnte anschließend durch Ozonolyse abgebaut werden, wodurch hybride Filme mit offenen Poren generiert wurden.<sup>[240]</sup> Weitere Beispiele für die Generierung von porösen Filmen basieren auf Polystyrol-*block*-Polymethylmethacrylat (PS-*b*-PMMA).<sup>[241, 242]</sup> Damit konnte AHN *et al.* 200 nm dünne Filme herstellen und diese erfolgreich für Retentionsmessungen mit Goldnanopartikeln einsetzen.<sup>[243]</sup> In einer modifizierten Variante präparierten YANG *et al.* dünne Filme aus PS-*b*-PMMA unter der Zugabe von PMMA Homopolymer (Abbildung 22, Route B). Die präparierten Filme wurden daraufhin mit Essigsäure behandelt, welches ein gutes Lösungsmittel für PMMA ist, wodurch das Homopolymer extrahiert und ein poröser Film erzeugt werden konnte.<sup>[231]</sup>

Die Gruppe um WIESNER hat im Jahre 2013 den Prozess der über spinodale Entmischung induzierten Makro- und Mikrophasenseparation mit anschließender Extraktion (engl. *spinodal decomposition induced macro- and mesophase separation plus extraction by rinsing*, SIM<sup>2</sup>PLE) vorgestellt.<sup>[244]</sup> Beim SIM<sup>2</sup>PLE-Prozess wird, wie in Abbildung 23 dargestellt, ein Blockcopolymer (bspw. PS-*b*-PEO) in einem hochsiedenden Lösungsmittel (Toluol, Xylol) gelöst und mit einem für ein Blocksegment selektiven niedermolekularen Additiv (bspw. oligomeres PEO) versehen.



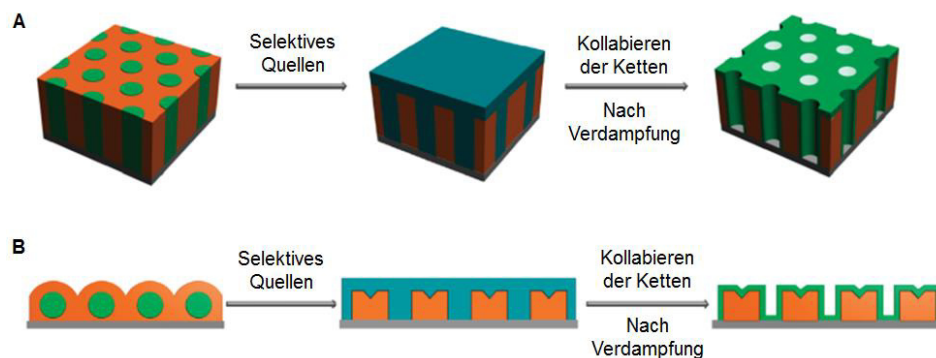
**Abbildung 23:** Links: Durch Verdampfen des Lösungsmittels beim SIM<sup>2</sup>PLE-Prozess wird eine spinodale Entmischung induziert, wodurch ein bikontinuierliches Netzwerk aus angereicherten Blockcopolymer- und Additiv-Phasen entsteht. Nach Extraktion des Additivs entsteht ein makro- und mesoporöser Film. Rechts: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen des porösen PS-*b*-PEO Films bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[244]</sup>. Copyright © 2013, American Association for the Advancement of Science.

Durch Veränderung der Temperatur oder der Lösungsmittelzusammensetzung kommt es zur spinodalen Entmischung des Systems (vgl. Kapitel 2.4.1). Dadurch bilden sich eine Blockcopolymer-angereicherte und eine Additiv-angereicherte Phase aus. Während der weiteren Verdampfung induziert das Additiv zusätzlich die Fällung des für ihn nicht selektiven Blocksegments, wodurch ein, für spinodale Entmischung typisches, bikontinuierliches Netzwerk gebildet wird. Nachdem das Lösungsmittel vollständig verdampft ist, wird das Additiv durch ein selektives Lösungsmittel (bspw. Methanol) herausgelöst.

Der entstehende poröse Film besitzt Makro- und Mikroporen, wie anhand der in Abbildung 23 gezeigten rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen belegt werden konnte. Die Membranen besitzen eine hohe Selektivität bei einer hohen Flussrate, was aus der großen Zugänglichkeit über die Makroporen zu den darin befindlichen Mikroporen resultiert. Die entstehende Morphologie des porösen Films ist abhängig von den Lösungsmitteln für die Filmpräparation und für das Herauslösen des Additivs.<sup>[244, 245]</sup>

Eine weitere Möglichkeit zur Generierung von porösen Membranen aus Blockcopolymeren, ohne dabei das Polymer teilweise abbauen zu müssen, besteht in der in Abbildung 24 gezeigten Methode der quellungsinduzierten Rekonstruktion der Morphologie.<sup>[15]</sup>





**Abbildung 24:** Quellsinduzierte Rekonstruktion der A: Zylindermorphologie oder der B: Kugelmorphologie eines Blockcopolymerfilms. A: Nach Quellung der Zylinder und anschließender Trocknung wird durch das Kollabieren der zylinderformenden Polymerketten eine Porosität im Film erzeugt. B: Durch die Quellung der Kugeldomänen wird die Matrix deformiert, wodurch verbundene Domänen erzeugt werden, welche nach der Trocknung poröse Bereiche ausbilden. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[15]</sup>. Copyright © 2012, American Chemical Society.

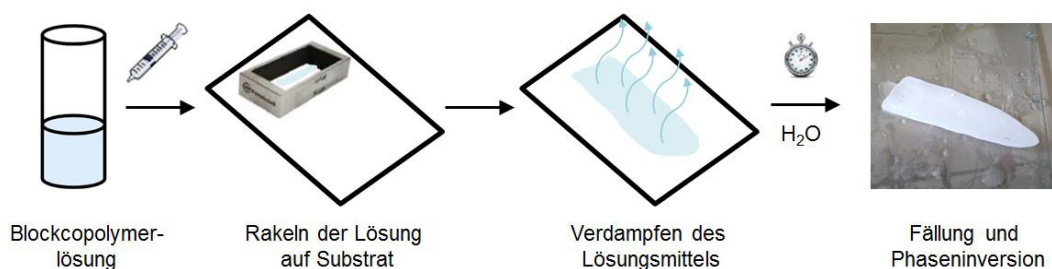
Der Blockcopolymerfilm wird in einem für den zylinderförmigen Block selektiven Lösungsmittel zum Quellen gebracht (Abbildung 24, A). Nach anschließender Trocknung kollabieren die gequollenen Ketten, wodurch offene Poren generiert werden. Um die hohe Ordnung der Zylindermorphologie nicht zu zerstören, müssen die gewählten Bedingungen unter der Glasübergangstemperatur des matrixbildenden Segments liegen.<sup>[15, 246]</sup> Darüber hinaus kann diese Methode ebenfalls für einen Film mit einer Kugelmorphologie angewendet werden (Abbildung 24, B). Durch Quellung der Kugeldomänen wird eine Deformation der Matrix induziert, wodurch eine Transformation der Kugel- zu Zylinderdomänen stattfindet. Nach anschließender Trocknung kollabieren die Ketten und es bilden sich (offene) Nanoporen.<sup>[247]</sup> Ausgehend von Blockcopolymerfilmen auf der Basis von PS-*b*-PMMA konnte die Gruppe um RUSSEL durch selektives Quellen mit Essigsäure poröse und weiterhin geordnete Filme generieren.<sup>[248]</sup> Weitere Arbeiten zur Herstellung von porösen Membranen über das selektive Quellen basieren auf PS-*b*-P2VP<sup>[249-251]</sup> oder PS-*b*-PMMA.<sup>[243]</sup> Die vorgestellte Methode ist schnell und ohne großen Aufwand durchführbar, jedoch besitzen die hergestellten Filme zumeist nur eine niedrige Porosität.<sup>[247]</sup>

In Kapitel 2.1 wurde der Prozess der Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparation (NIPS) für Homopolymere eingeführt. Die aus diesem Prozess resultierenden Membranen zeigen eine asymmetrische Struktur (vgl. Abbildung 5) mit ungeordneten und ungleichmäßig großen Poren auf der Oberfläche. Durch die Kombination der Fähigkeit von Blockcopolymeren zur Mikrophasenseparation und dem NIPS-Prozess können auf einfache Art und Weise hochgeordnete und offene Poren auf der Oberfläche einer asymmetrischen Struktur erhalten werden. Das auf diesem Konzept beruhende Verfahren wird aufgrund der

großen Bedeutung für diese Arbeit im nächsten Kapitel vorgestellt und die relevanten Einflussfaktoren zur Membranbildung ausführlich diskutiert.

### 2.5.3. SNIPS Prozess

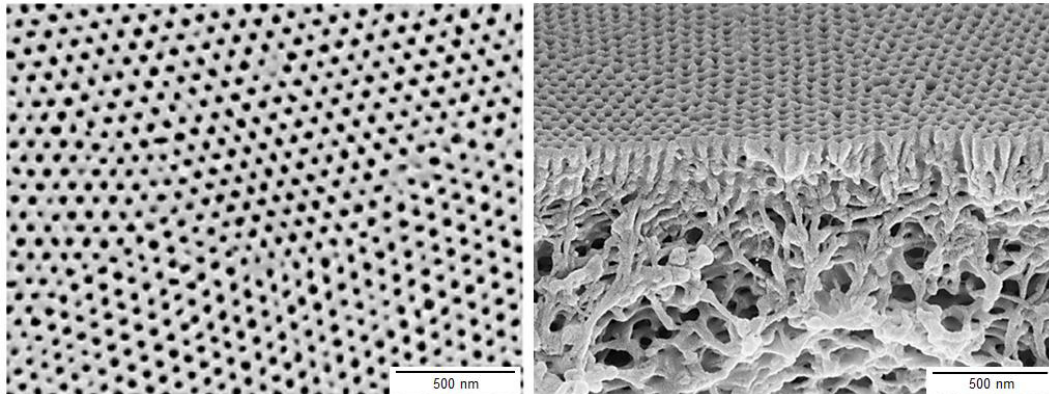
Der für Blockcopolymeren am häufigsten verwendete Membranbildungsprozess ist der Selbstanordnungs- und Nicht-Lösungsmittel induzierte Phasenseparationsprozess (engl. *self-assembly and non-solvent induced phase separation*, SNIPS). Der Grund hierfür liegt in der einfachen und sehr schnellen Durchführung. Es ist weder ein Tempern, ein Ätzzvorgang zum Herauslösen eines Blocksegments oder ein Transfer der Membran auf ein poröses Substrat notwendig. Ebenfalls hervorzuheben sind die gute Skalierbarkeit auf größere Flächen<sup>[252]</sup> und vor allem die industriell leichte Adaption zum bereits seit Jahrzehnten durchgeführten NIPS Prozess.<sup>[11]</sup> Die Kombination der Selbstanordnung von Blockcopolymeren mit dem Phaseninversionsprozess wurde erstmals von PEINEMANN *et al.* im Jahre 2007 beschrieben.<sup>[22]</sup> In der Arbeit wurde das Blockcopolymer PS-*b*-P4VP in einem binären Lösungsmittelgemisch bestehend aus dem Leichtsieder THF und dem Hochsieder DMF gelöst. Die viskose Blockcopolymerlösung wurde, wie in Abbildung 25 dargestellt, mithilfe eines Rakels auf einem (porösen) Substrat zu einem homogenen Film gezogen. Nach einer definierten Zeit, der sogenannten Verdampfungszeit (ca. 5 s bis 60 s), in welcher der Leichtsieder auf der Oberfläche des gezogenen Films (teilweise) verdampft und so die Mikrophasenseparation auf der Oberfläche induziert, wurde der Film in einem Fällungsbad bestehend aus einem mischbaren Nicht-Lösungsmittel (bspw. Wasser) gegeben. Auf diese Art wurde in kürzester Zeit eine Blockcopolymermembran erhalten.



**Abbildung 25:** Durchführung des SNIPS-Prozesses: Eine viskose Blockcopolymerlösung wird mithilfe eines Rakels auf einem Substrat zu einem dünnen Film gezogen. Nach einer definierten Zeit, in welcher der Leichtsieder (teilweise) verdampft, wird der Film in ein Fällungsbad gegeben. Dort kommt es zum Lösungsmittelaustausch und somit zur Ausfällung der Membran.



Anhand der in Abbildung 26 gezeigten REM-Aufnahmen konnte die entstandene Morphologie der Blockcopolymermembran auf der Oberfläche und im Querschnitt analysiert werden.



**Abbildung 26:** REM-Aufnahmen der über den SNIPS-Prozess hergestellten Blockcopolymermembran basierend auf PS-*b*-P4VP. Links: Oberflächenstruktur mit hexagonal angeordneten Poren mit einem Durchmesser von 40 nm. Rechts: Querschnitt der Membran. Stehende Zylinder auf der Oberfläche einer makroporösen Unterschicht können beobachtet werden. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[22]</sup>. Copyright © 2007, Springer Nature.

Anhand der REM-Aufnahmen aus Abbildung 26 wird ersichtlich, dass die über den SNIPS-Prozess hergestellte Blockcopolymermembran aus zwei verschiedenen Schichten besteht. Einerseits aus einer geordneten Oberflächenstruktur mit einer Dicke von ca. 100 nm bis 200 nm aus stehenden Zylindern (offenen Poren) und einer darunter liegenden stützenden, ungeordneten Schicht mit einer Dicke von über 20  $\mu\text{m}$ . Auf der Oberfläche bildet sich bei der gezeigten Membran eine hexagonale Anordnung von offenen Poren aus, welche einen einheitlichen Durchmesser von ca. 40 nm und eine sehr hohe Porendichte von über  $10^{14}$  Poren pro Quadratmeter aufweisen.<sup>[16]</sup> Die einheitlichen Porengößen erlauben die gezielte Retention von Substanzen, welche einen größeren hydrodynamischen Durchmesser besitzen. Dementsprechend wird die Oberfläche der Blockcopolymermembran auch als selektive (Trenn-)Schicht bezeichnet. Anhand des Querschnitts können bis zu 200 nm lange, stehende Zylinder, welche die Oberfläche mit dem makroporösen Bereich verbinden, gesehen werden. Die darunter liegende ungeordnete und ebenfalls vom Blockcopolymer gebildete makroporöse bzw. schwammartige Struktur bietet der Membran eine gute mechanische Belastbarkeit und Flexibilität. Aufgrund des Aufbaus wird von einer integral asymmetrischen Membran gesprochen.<sup>[22]</sup> Die hohe Anzahl von einheitlichen Poren und die nur kurzen Zylinder sind gemäß des HAGEN-POISEUILLE'schen Gesetzes (vgl. Gleichung 1) ideal für einen hohen Wasserfluss, weshalb sich diese Membranen hervorragend für Filtrationsanwendungen eignen. Verglichen mit der selektiven Schicht, besitzt die makroporöse Struktur kaum einen Widerstand gegenüber einem Wasserfluss.

---

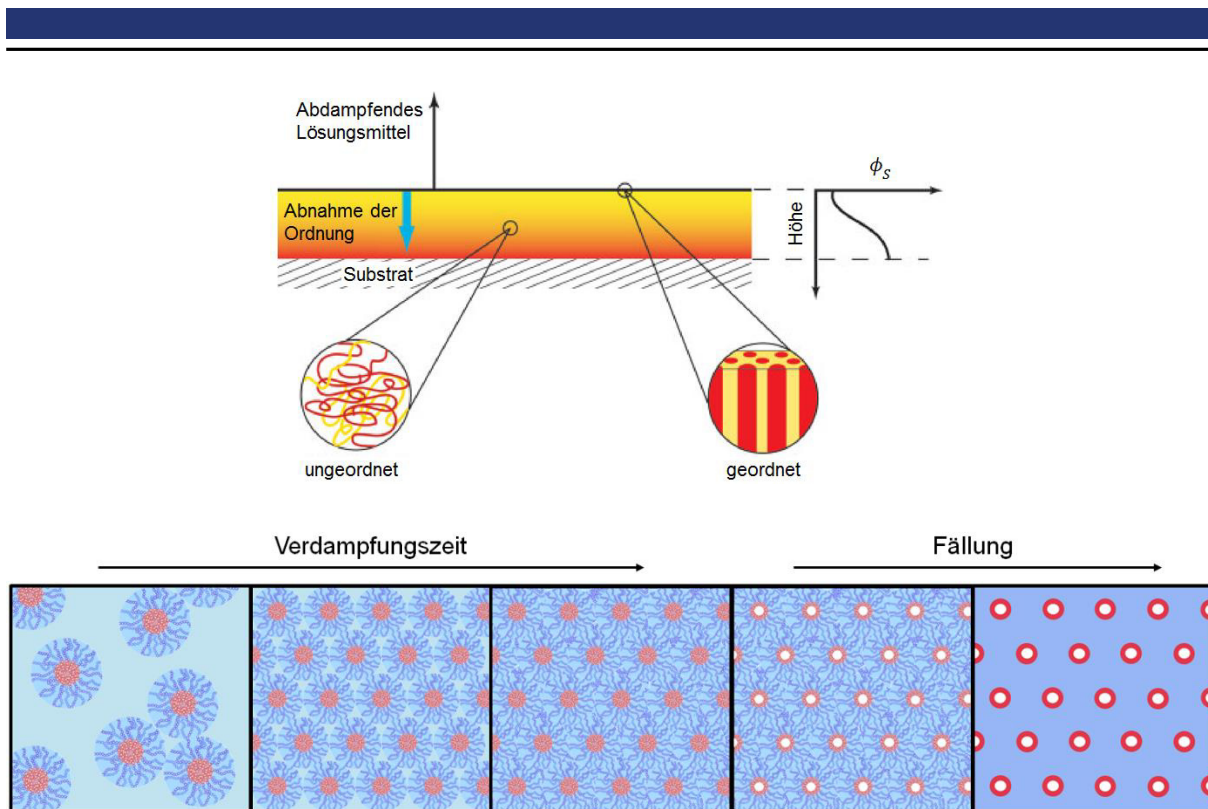
Seitdem wurde der SNIPS-Prozess von vielen Gruppen zur Herstellung von Blockcopolymermembranen eingesetzt. Vor allem die Arbeitsgruppen um PEINEMANN und NUNES<sup>[11, 253]</sup> sowie die Gruppe um ABETZ<sup>[16]</sup> haben sich intensiv mit der Aufklärung des Mechanismus beschäftigt. Die Ausbildung der asymmetrischen Struktur und vor allem der hexagonal angeordneten Poren auf der Oberfläche ist von vielen Parametern abhängig. Dazu zählen das verwendete Lösungsmittelgemisch, das Blockcopolymer und dessen Molekulargewicht und Zusammensetzung, die Verdampfungszeit und -rate, die Viskosität der Polymerlösung, der Einsatz von Additiven (bspw. Salze), die Temperatur und Luftfeuchtigkeit der Umgebung, die Temperatur und Qualität des Nicht-Lösungsmittels, die Höhe des Rakels und die Rakelgeschwindigkeit sowie das verwendete Substrat. Für die erfolgreiche Generierung einer Membran mit einer hexagonal geordneten Porenstruktur auf der Oberfläche müssen alle Parameter spezifisch für das verwendete Blockcopolymer optimiert werden. In diesem Zusammenhang werden im Folgenden der postulierte Mechanismus der Porenbildung des SNIPS-Prozesses und die dazu relevanten Einflussfaktoren vorgestellt.

Im ersten Schritt wird das Blockcopolymer in einem Lösungsmittelgemisch aus einem Leicht- und einem Hochsieder gelöst. Am häufigsten wird THF als Leichtsieder und DMF und/oder Dioxan (DOX) als Hochsieder eingesetzt. Der Leichtsieder sollte dabei selektiv für die matrixbildende Domäne (zumeist PS) und der Hochsieder entsprechend für das porenbildende Segment sein. Zur Abschätzung der Selektivitäten eignen sich hier die in Kapitel 2.5.1 vorgestellten Löslichkeitsparameter. Wie die Gruppe um PEINEMANN zeigte, kann die Verwendung eines ternären Lösungsmittelgemisches aus THF, DMF und DOX zu einheitlicheren Mizellen und folglich zu Membranoberflächen mit höherer Ordnung führen als vergleichbare binäre Lösungsmittelgemische.<sup>[254]</sup> Die Konzentration der Polymerlösung wird so gewählt, dass eine viskose (honigartige) Lösung entsteht, in der die entstehenden Mizellen noch keine Ordnung besitzen. Die Lösung muss noch fließfähig sein, ohne durch das poröse Substrat zu fließen. Es gibt nur wenige Beispiele, in denen eine bereits vor dem Rakeln geordnete Mizellenlösung zu einer geordneten Blockcopolymermembran führt.<sup>[255, 256]</sup> Über Kleinwinkelröntgenstreuung (engl. *small-angle X-ray scattering*, SAXS) konnte die Entwicklung einer PS-*b*-P4VP-Lösung durch das Verdampfen des Leichtsieders von einem ungeordneten zu einem geordneten Zustand beobachtet werden, was auf die spätere Membranstruktur übertragen werden konnte.<sup>[253, 257-259]</sup> Ähnliche Ergebnisse konnten mit dem System PS-*b*-PEO erzielt werden.<sup>[260]</sup> Als Schlussfolgerung sollte die Blockcopolymerlösung vor dem Rakelvorgang kein bzw. ein nur wenig geordnetes Mizellensystem aufweisen, welches sich jedoch in der Nähe des Übergangs zu einem geordneten System befindet.<sup>[16, 261]</sup>

---

Zur weiteren Anpassung der Blockcopolymerlösung und der Oberflächenordnung können Additive zur Polymerlösung hinzugesetzt werden. Dabei handelt es sich zumeist um zweiwertige Kationen wie den Übergangsmetallen Kupfer(II)<sup>[253, 262]</sup>, Nickel(II)<sup>[263]</sup> und Cobalt(II)<sup>[263]</sup>, die mit dem Blockcopolymer wechselwirken können und dem Erdalkalimetall Magnesium(II)<sup>[23]</sup>, welches mit dem Stickstoff des Lösungsmittels DMF wechselwirken kann. Für Pyridin-haltige Blockcopolymere hat sich vor allem der Einsatz von Kupfer(II)salzen als vorteilhaft für die Ordnung der Oberflächenstruktur erwiesen.<sup>[246]</sup> Im Hinblick auf biokompatible Membranen wurden nicht toxische Additive wie Donoren für Wasserstoffbrückenbindungen, welche mit dem Blockcopolymer (bspw. den Pyridineinheiten) wechselwirken können, beschrieben.<sup>[264, 265]</sup> Die Additive führen bereits bei sehr geringen Konzentrationen von 0,1 gew-% zu einer Steigerung der Viskosität der Lösung und somit zu der Möglichkeit der Verringerung der benötigten Einsatzmenge an Blockcopolymer. Außerdem können die Additive einen Einfluss auf die resultierende Porengröße besitzen.<sup>[266]</sup> Der Einsatz von Titandioxid- (TiO<sub>2</sub>) Nanopartikeln als Additiv führt zu einer hybriden Membran, welche aufgrund der toxischen Wirkung des TiO<sub>2</sub> gegenüber Mikroorganismen interessant für deren Abtrennung während der Wasseraufbereitung sein kann.<sup>[267, 268]</sup>

Nach dem Rakeln der Blockcopolymerlösung beginnt der Leichtsieder an der Oberfläche zu verdampfen. In dieser Verdampfungszeit kommt es, wie in Abbildung 27 dargestellt, zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten ausgehend von der Ober- zur Unterseite der Membran.<sup>[269]</sup>



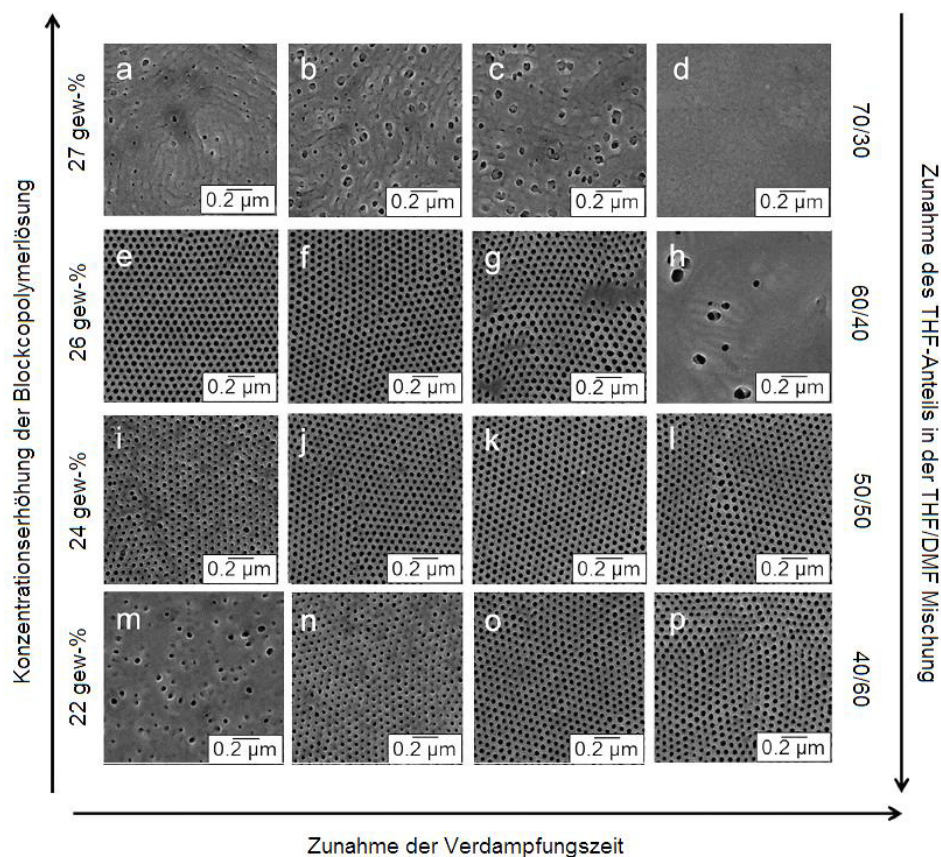
**Abbildung 27:** Oben: Durch Verdampfung des Leichtsieders entstehender Konzentrationsgradient von der Ober- zur Unterseite der Membran und einhergehende morphologische Unterschiede.  $\phi_s$  beschreibt den Volumenbruch des Lösungsmittels abhängig von der Höhe des Films. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[269]</sup>. Copyright © WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Unten: Entwicklung der Mizellenanordnung an der Oberfläche des Blockcopolymerfilms. Unmittelbar nach dem Rakeln besitzen die Mizellen nur eine geringe bis keine Ordnung. Durch das Verdampfen des Leichtsieders, welcher selektiv für das matrixbildende Blocksegment (blaue Ketten) ist, steigt die Konzentration der Mizellen an. Es kommt zur Überlappung der Mizellen und zur Ausbildung einer hexagonalen Anordnung. Diese wird durch die Fällung im Nicht-Lösungsmittel eingefroren, wodurch die noch stark gequollenen porenbildenden Domänen (rote Ketten) kollabieren und die Poren geöffnet werden.

Der Leichtsieder ist selektiv für das matrixbildende Blocksegment, welches mit zunehmender Verdampfungszeit immer weniger gequollen vorliegt und somit schrumpft. Der schematisch in Abbildung 27 gezeigte Anstieg der Polymerkonzentration führt zu einer erhöhten Mizellendichte auf der Oberfläche des Films und folglich zur Mikrophasenseparation. Durch Überlappung der matrixbildenden Domänen entsteht ein Netzwerk mit geordneten und stark gequollenen Kugeln. Das weitere Verdampfen des Lösungsmittels führt zu einer Verbindung der Kugeldomänen, wodurch schließlich gequollene Zylinder entstehen. Die Ursache dieser Umwandlung ist auf ein kleiner werdendes Volumen der Matrix gegenüber dem nahezu gleichbleibenden Volumen der Kugeln/Zylinder (vgl. Abbildung 21) zurückzuführen. Diese Zylindermorphologie wird durch die Überführung in das Fällbad eingefroren. Während diesem Schritt kommt es zum Kollabieren der zuvor stark gequollenen Polymerketten, wodurch die Poren geöffnet werden und stehende Zylinder auf der Oberfläche entstehen.<sup>[16,</sup>

253, 270, 271] Folglich muss die Verdampfungszeit so gewählt werden, dass die



Mikrophasenseparation eintreten und die hochgeordnete Trennschicht mit gequollenen Zylindern vor der Überführung ins Fällungsbad entstehen kann. Demnach führt eine zu kurze oder zu lange Verdampfungszeit zum Verlust der Oberflächenordnung. RANGOU *et al.* haben den Einfluss der Verdampfungszeit, der gewählten Konzentration und den Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung bestehend aus THF und DMF auf die Oberflächenstruktur anhand des Blockcopolymers PS-*b*-P4VP umfassend untersucht.<sup>[272]</sup> Die Ergebnisse sind in Abbildung 28 vergleichend aufgeführt.



**Abbildung 28:** Vergleich der REM-Aufnahmen von Blockcopolymermembranen, welche aus PS-*b*-P4VP und dem Lösungsmittelgemisch THF/DMF hergestellt wurden. Neben der Verdampfungszeit wurde die Konzentration der Polymerlösung und die Lösungsmittelzusammensetzung variiert. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[272]</sup>. Copyright © 2013 Elsevier B.V.

Anhand der Aufnahmen wird ersichtlich, dass die Verdampfungszeit einen enormen Einfluss auf die resultierende Oberflächenstruktur besitzt. Während bei der Reihe e-h in Abbildung 28 die Ordnung der Oberfläche mit steigender Verdampfungszeit abnimmt, nimmt diese bei der Reihe m-p zu. Es ist folglich nicht möglich, einen optimalen Wert für die Verdampfungszeit anzugeben. Das System muss zusammen mit der Konzentration und der Lösungsmittelzusammensetzung für jedes Blockcopolymer optimiert werden. Bei sehr hohen

---

THF-Konzentrationen kann keine geordnete Oberfläche erhalten werden, da keine starke Quellung der porenbildenden Domänen stattfindet.<sup>[272]</sup> Ähnliche Ergebnisse wurden von der Gruppe um STEGELMEIER mit dem Blockcopolymer PS-*b*-P2VP erhalten.<sup>[271]</sup> Untersuchungen von PHILLIP *et al.* zur Verdampfungsrate des Lösungsmittels zeigten, dass eine hohe Verdampfungsrate zu stehenden Zylindern führt, während durch eine niedrige Verdampfungsrate parallel zur Oberfläche angeordnete Zylinder generiert werden.<sup>[273]</sup>

Ein weiterer Parameter, welcher den SNIPS-Prozess beeinflusst, ist die Luftfeuchtigkeit. Die Gruppe um WIESNER hat den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Oberflächenstruktur der Membran aus dem Triblockterpolymer PI-*b*-PS-*b*-P4VP untersucht und zeigen können, dass eine zu hohe relative Luftfeuchtigkeit von über 55 % zu keiner geordneten Struktur führt. Dagegen wurden bei Werten von 30 – 50 % für die relative Luftfeuchtigkeit hochgeordnete Porenanordnungen erhalten.<sup>[274]</sup>

Der letzte Schritt des SNIPS-Prozesses besteht darin, den gerakelten Film nach der Verdampfungszeit in ein Nicht-Lösungsmittelbad zu überführen. Das Nicht-Lösungsmittel muss mit den verwendeten Lösungsmitteln mischbar sein und gleichzeitig als Fällmittel für das Blockcopolymer fungieren. Die Temperatur des Fällbades kann bei manchen Systemen einen Einfluss auf die resultierende Struktur besitzen. Die Gruppe um ABETZ konnte bei der Herstellung von Membranen aus PS-*b*-P2VP zeigen, dass bei einer Fällbadtemperatur nahe dem Gefrierpunkt eine hexagonal geordnete Porenstruktur auf der Oberfläche generiert wurde, während bei Raumtemperatur lediglich eine ungeordnete Struktur erhalten werden konnte.<sup>[275]</sup>

Wie die zahlreichen Beispiele zeigen, ist der SNIPS-Prozess sehr komplex und muss für jedes Blockcopolymersystem neu angepasst werden. Auf die Strukturausbildung der Oberfläche wurde bereits ausgiebig eingegangen. Die schwammartige Schicht unter der durch Mikrophasenseparation gebildeten Schicht stammt von der spinodalen Entmischung des Blockcopolymers.<sup>[16]</sup> Anhand von Abbildung 29 kann die Bildung der schwammartigen Struktur der Membran erklärt werden.



---

erhöhte chemische und mechanische Stabilität der Blockcopolymermembranen erreicht.<sup>[278]</sup> Des Weiteren wurden isoporöse Membranen mit PMMA<sup>[279]</sup> und Poly(2,3-dihydroxypropylmethacrylat) (PDHPMA)<sup>[280]</sup> als porenbildendes Blocksegment beschrieben. Die Gruppe um PEINEMANN zeigten durch den Einsatz von  $\alpha$ -helikalen Polypeptiden im Blockcopolymer Polystyrol-*block*-Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamat) eine nanoporöse feder- bzw. lamellenartige Oberflächenstruktur der durch den SNIPS-Prozess erhaltenen biologisch-inspirierten Membran.<sup>[281]</sup> Eine effiziente Retention von negativ geladenen Farbstoffen und globulären Proteinen bei gleichzeitiger Permeation von neutralen Farbstoffen und Aminosäuren wurde demonstriert. Demnach eignen sich solche Membranen hervorragend für die Stoffseparierung in biotechnologischen Anwendungen.<sup>[281]</sup>

Im letzten Teil dieses Unterkapitels wird gezeigt, wie die resultierende Porengröße der Membran gesteuert werden kann. Die meisten über den SNIPS-Prozess hergestellten Blockcopolymermembranen haben eine Porengröße im Bereich von 20 nm bis 70 nm.<sup>[11]</sup> Dabei hängt die Porengröße in erster Linie vom Molekulargewicht des verwendeten Blockcopolymers ab. Je länger die eingesetzten Ketten, desto größer sind die resultierenden Poren in der Membran. Die lineare Abhängigkeit der Porengröße  $D$  vom Molekulargewicht von PS-*b*-P4VP Membranen wurde von GALLEI *et al.* demonstriert.<sup>[23]</sup> Ähnliche Ergebnisse wurden von RANGOU *et al.*<sup>[272]</sup>, CLODT *et al.*<sup>[282]</sup>, RADJABIAN *et al.*<sup>[283]</sup> und DORIN *et al.*<sup>[256]</sup> beschrieben. Porengrößen unterhalb von 20 nm unterliegen zumeist thermodynamischen Limitierungen, da es durch den Einsatz von kurzen Ketten und somit kleinen Werten für die Unverträglichkeit zu keiner Mikrophasenseparation mehr kommt (vgl. Kapitel 2.4.2).<sup>[11]</sup>

Zur Erhöhung der Porengröße kann (ähnlich zu der Strategie aus Abbildung 27) dem Blockcopolymer ein für den porenbildenden Block selektives Additiv hinzugefügt werden. GU *et al.* haben Glycerin als Additiv für die Membranbildung von PI-*b*-PS-*b*-P4VP verwendet und konnten dadurch die Porengröße der Membran von 23 nm auf 48 nm mehr als verdoppeln.<sup>[284]</sup> PHILLIP *et al.* konnten durch den Einsatz von niedermolekularem P4VP Homopolymer die Porengröße der PI-*b*-PS-*b*-P4VP Membran von 18 nm auf 30 nm erhöhen.<sup>[24]</sup>

Eine weitere Strategie zum gezielten Einstellen der Porengröße wurde durch das Kombinieren zweier bekannter, mischbarer Blockcopolymere von RADJABIAN *et al.* demonstriert.<sup>[283]</sup> Die jeweils verwendeten Blockcopolymere wurden für die Membranbildung eingesetzt und die Porengröße der erhaltenen Membran bestimmt. Durch das Mischen der Blockcopolymere konnte die Porengröße  $D$  gezielt durch die eingesetzten Mengen an Blockcopolymer gemäß Gleichung 16 eingestellt werden.



$$D = w_1 \cdot D_1 + (1 - w_1) \cdot D_2 \quad (\text{Gl. 16})$$

Dabei ist  $D_1$  bzw.  $D_2$  die Porengröße der Membran von Blockcopolymer 1 bzw. 2 und  $w_1$  der Gewichtsanteil des Segments 1 in der Blockcopolymerlösung. Diese Strategie erlaubt es, die Porengröße der Membran gezielt für eine gewünschte Anwendung anzupassen, ohne die Notwendigkeit der Synthese eines neuen Blockcopolymeren. Jedoch wird diese Strategie durch die Mischbarkeit der verwendeten Blockcopolymeren, welche vor allem von der jeweiligen Zusammensetzung und dem Molekulargewicht abhängig ist, limitiert.<sup>[283]</sup>

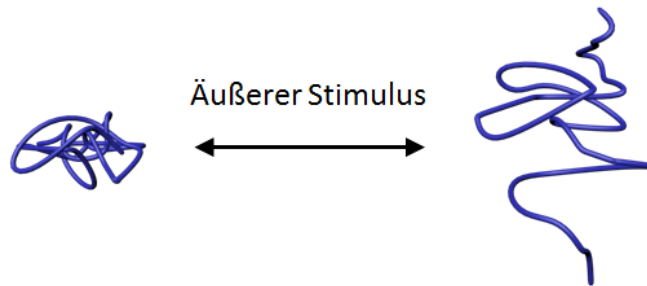
Zur Verringerung der Porengröße wurde von YU *et al.* zum Blockcopolymer PS-*b*-P4VP ein Blockcopolymer aus Polystyrol-*block*-Polyacrylsäure (PS-*b*-PAA) hinzugegeben.<sup>[285]</sup> Die Membran mit ungeordneter Oberflächenstruktur konnte Substanzen unter  $600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  zurückhalten und besitzt eine Porengröße von unter 1,5 nm, wodurch diese Membran für die Nanofiltration geeignet ist. Weitere Strategien zur Verringerung der Porengrößen basieren auf der Beschichtung der Poren und werden im späteren Kapitel zur Postfunktionalisierung von Membranen vorgestellt.

Im nächsten Kapitel werden zunächst sogenannte Stimulus-responsive Polymere vorgestellt, welche durch den Einfluss von externen Reizen eine Änderung in ihrer Kettenkonformation, Löslichkeit, Ladung oder Hydrophobie/-philie zeigen und dadurch als ideale Ausgangsmaterialien für „intelligente“ Blockcopolymermembranen dienen.

#### 2.5.4. Stimulus-responsive Blockcopolymermembranen

Viele der wichtigsten Substanzen in lebenden Organismen sind Makromoleküle, bspw. Nukleinsäuren, Proteine oder Polypeptide, welche auf veränderte Bedingungen in ihrer direkten Umgebung mit einer Änderung ihrer Konformation reagieren. Damit sind diese Makromoleküle maßgeblich an der Kommunikation der Zellen beteiligt.<sup>[286, 287]</sup> Die Nachahmung dieser Fähigkeiten bei synthetisch hergestellten Polymeren hat in den letzten Jahrzehnten eine enorme Aufmerksamkeit erlangt.<sup>[287-291]</sup> Die Klasse der sogenannten Stimulus-responsiven Polymere ist in der Lage, auf den Einfluss von äußeren Reizen mit einer Änderung ihrer chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften zu reagieren. Diese äußeren Reize, oder auch Stimuli genannt, können dabei eine Änderung des pH-Wertes<sup>[292]</sup>, der Temperatur<sup>[293-295]</sup>, der Ionenstärke<sup>[296]</sup> oder des elektrischen/magnetischen Feldes<sup>[297, 298]</sup> sowie die Lichteinwirkung<sup>[295, 299]</sup> oder die Oxidation/Reduktion<sup>[111, 300, 301]</sup> sein. Das Polymer reagiert zumeist, wie in Abbildung 30 gezeigt, mit einer reversiblen Konformationsänderung von einem kollabierten zu einem eher gestreckten Zustand, wodurch sich das

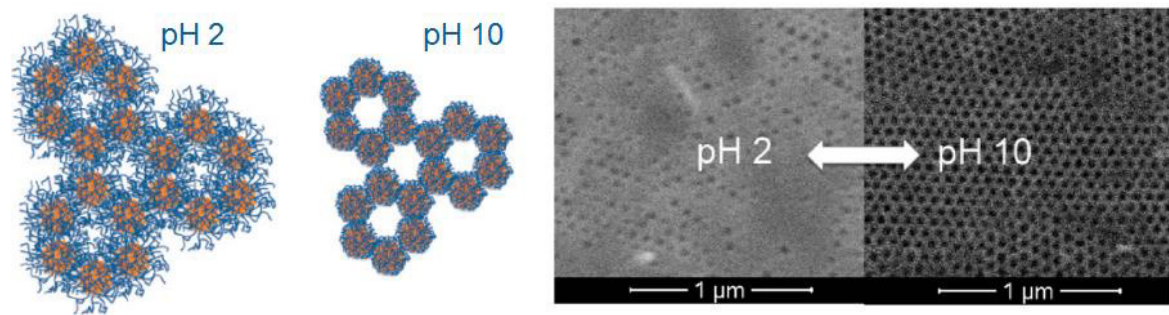
hydrodynamische Volumen des Polymers und damit verbunden die Löslichkeit und/oder das Quellverhalten signifikant ändert.<sup>[88]</sup>



**Abbildung 30:** Reversible Konformationsänderung eines Polymers von einem kollabierten zu einem eher gestreckten bzw. gequollenen Zustand induziert durch einen äußeren Stimulus.

Das am meisten untersuchte Stimulus-responsive Polymer ist das Temperatur-sensitive Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNiPAM).<sup>[291, 293, 294]</sup> Dieses wasserlösliche Polymer besitzt eine untere kritische Lösungstemperatur (engl. *lower critical solution temperature*, LCST) von 32 °C. Demnach ist das Polymer unterhalb dieser Temperatur in Wasser löslich (1-Phasensystem), während es oberhalb der LCST unlöslich wird und ausfällt (2-Phasensystem). Die LCST des PNiPAMs, welche durch das Lösungsmittel, ein Copolymer oder Ioneneffekte gezielt beeinflusst werden kann, liegt sehr nahe an der physiologischen Temperatur des menschlichen Körpers und ist folglich ein hochinteressantes Polymer für biomedizinische Anwendungen.<sup>[302, 303]</sup> Bei redoxschaltbaren Polymeren wird die Konformationsänderung durch das Einbringen einer Ladung induziert. Ähnlich passiert dies bei pH-responsiven Polymeren, welche durch die Aufnahme oder Abgabe eines Protons als mehrfach geladene Ketten vorliegen. Die Streckung der Ketten und die damit verbundene Änderung im Quellverhalten und/oder der Löslichkeit erfolgt aufgrund der COULOMBSchen Abstoßungskräfte von gleichsinnigen Ladungen und ebenfalls durch den entstehenden osmotischen Druck der Gegenionen.<sup>[304, 305]</sup>

Das Einbringen von Stimulus-responsiven Polymeren in Blockcopolymermembranen und die damit verbundene Möglichkeit der Generierung von „intelligenten“ Membranen, welche auf veränderte Bedingungen bspw. während des Filtrationsprozesses reagieren können, ist von großem Interesse.<sup>[306-308]</sup> Bei vielen der Beispiele im vorherigen Kapitel wurde das pH-responsive Polymer P4VP für die Herstellung von Blockcopolymermembranen verwendet. NUNES *et al.* zeigten in mehreren Arbeiten die pH-Abhängigkeit des Wasserflusses dieser Membranen und erklärten die gemachten Ergebnisse anhand der, in Abbildung 31 gezeigten, Quellung der P4VP-Domänen und der damit einhergehenden Verkleinerung der Poren.<sup>[262, 263]</sup>



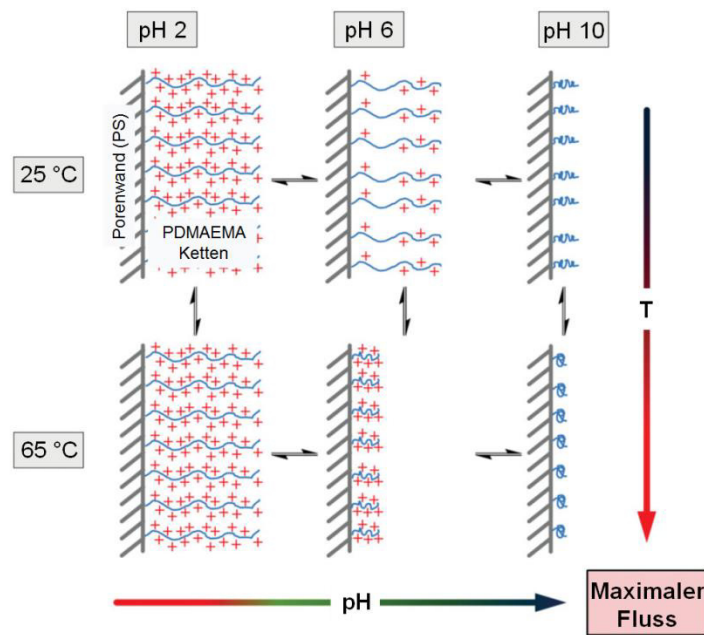
**Abbildung 31:** Links: Quellung der in blau gezeigten P4VP-Kettensegmente aufgrund der Protonierung bei niedrigen pH-Werten. Rechts: REM-Aufnahmen über die „*environmental scanning electron microscopy*“ (ESEM)-Methode bei verschiedenen pH-Werten. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[263]</sup>. Copyright © 2011, American Chemical Society.

Die Aufnahmen mittels der *Environmental* Rasterelektronenmikroskopie (engl. *environmental scanning electron microscopy*, ESEM) zeigen eindrucksvoll die Quellung und somit die Verkleinerung der Poren bei niedrigen pH-Werten im Vergleich zu den Poren bei hohen pH-Werten. Der reversible Wasserfluss konnte durch die Veränderung des pH-Wertes von  $800 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  auf unter  $50 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  geschaltet werden.<sup>[263]</sup> Ähnliche Ergebnisse für PS-*b*-P4VP Membranen wurden von HILKE *et al.*<sup>[309]</sup> und BUCHER *et al.*<sup>[252]</sup> berichtet sowie von ZHANG *et al.* unter Verwendung des Triblockterpolymers PI-*b*-PS-*b*-P4VP.<sup>[277]</sup> Der Einbau des PI-Segments führt zur Erhöhung der Flexibilität der Membran und zur Möglichkeit der nachträglichen Vernetzung der Matrix über die Doppelbindung des PI.

Neben der Möglichkeit des reversibel schaltbaren Wasserflusses haben QIU *et al.* die PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembranen für die Separierung von Proteinen ähnlicher Molekulargewichte eingesetzt.<sup>[25]</sup> In ihren Studien konnte die Gruppe die unterschiedliche Selektivität der Membran gegenüber den Proteinen demonstrieren und darüber hinaus eine vollständige Retention eines Proteins durch Ausnutzung der isoelektrischen Punkte der Proteine zeigen. Später haben HAHN *et al.* das große Potential der Blockcopolymermembranen zur Separierung von Proteinen ähnlicher Größe gegenüber kommerzieller Polycarbonatmembranen, welche über das Kernspurverfahren hergestellt wurden, dargelegt.<sup>[26]</sup>

Die pH-Abhängigkeit von Blockcopolymermembranen aus dem Blockcopolymer PS-*b*-P2VP wurde von JUNG *et al.* berichtet.<sup>[275]</sup> In einer weiteren Arbeit konnte der schaltbare Wasserfluss für die Membran basierend auf dem Triblockterpolymer PS-*b*-P2VP-*b*-PEO gezeigt werden.<sup>[310]</sup>

SCHACHER *et al.* haben in ihren Arbeiten mit dem zweifach Stimulus-responsiven Blockcopolymer Polystyrol-*block*-Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat) (PS-*b*-PDMAEMA) eindrucksvoll gezeigt, wie der Wasserfluss in Abhängigkeit der Temperatur und dem angelegten pH-Wert eingestellt werden kann.<sup>[311, 312]</sup> In Abbildung 32 sind die durch die externen Reize erzeugten Konformationsänderungen des porenbildenden Polymers veranschaulicht.



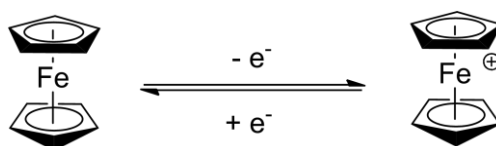
**Abbildung 32:** Einhergehende Konformationsänderung des Blockcopolymers PS-*b*-PDMAEMA durch die Variation der Temperatur und des pH-Wertes. Gezeigt ist die Streckung bzw. das Kollabieren des porenbildenden Blocksegments als Reaktion auf die äußeren Reize. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[312]</sup>. Copyright © WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Wie Abbildung 32 zeigt, konnte der höchste Wasserfluss für die PS-*b*-PDMAEMA Membran aufgrund der LCST des verwendeten porenbildenden Blocksegments, welche stark vom eingestellten pH-Wert abhängig ist<sup>[313]</sup>, bei hohen Temperaturen und ebenfalls hohen pH-Werten gemessen werden.<sup>[312]</sup> Weiter berichten HÖRENZ *et al.* von Blockcopolymermembranen basierend auf (PS-*co*-PI)-*b*-PDMAEMA, welche über die Doppelbindungen der Isoprenbausteine durch UV-Bestrahlung unter Beibehaltung der Membranstruktur vernetzt werden konnten.<sup>[276]</sup>

Das eingangs bereits erwähnte Temperatur-responsive PNiPAM wurde von CETINTAS *et al.* als porenbildendes Blocksegment im Blockcopolymer PS-*b*-PNiPAM für die Herstellung von Stimulus-responsiven Blockcopolymermembranen verwendet.<sup>[314]</sup> Dabei konnte die Gruppe

keine geordneten Oberflächenstrukturen der Membranen erreichen, jedoch den durch Temperatur reversibel schaltbaren Wasserfluss demonstrieren.

Die in diesem Kapitel gezeigten Beispiele zu Stimulus-responsiven Blockcopolymermembranen, welche über den SNIPS-Prozess hergestellt wurden, beweisen das große forschende Interesse an „intelligenten“ Membranen, welche durch äußere Reize gezielt beeinflusst werden können. Bisher wurden lediglich Stimuli basierend auf dem pH-Wert und der Temperatur für die via SNIPS-Prozess hergestellten Blockcopolymermembranen in der Fachliteratur beschrieben. Ein für diese Arbeit relevanter Stimulus basiert auf dem Oxidations-/Reduktionsverhalten der eingesetzten Polymere. Einige wenige Beispiele zu redoxschaltbaren Membransystemen wurden für Membranen, welche über das Kernspurverfahren hergestellt wurden, beschrieben.<sup>[315, 316]</sup> In Bezug auf das redoxresponsive Verhalten haben sogenannte Metallopolymere, insbesondere das in Abbildung 33 gezeigte Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium, in den letzten Jahrzehnten eine enorme Aufmerksamkeit erhalten.<sup>[111, 300, 317-321]</sup>



**Abbildung 33:** Das über Redoxchemie oder Elektrochemie reversibel schaltbare Ferrocen/Ferrocenium-Paar. Im reduzierten (ungeladenen) Zustand ist das Ferrocen hydrophob. Durch das Einbringen einer Ladung über die Oxidation ist das Ferrocenium-Ion, in Abhängigkeit des Gegenions, hydrophil.

Die Gruppe um VANCOS haben eine poröse Polyelektrolytmembran basierend auf Poly(1,1'-dimethylsilaferrocenophan) (PFS) und Polyacrylsäure (PAA) hergestellt.<sup>[322]</sup> Die Porengröße der Membran konnte durch chemische Oxidation bzw. Reduktion reversibel variiert werden. Des Weiteren konnten SU *et al.* durch die Verwendung von redoxresponsiven Polymeren auf Basis von Ferrocen und Cobaltocen auf Elektroden effizient (geladene) organische Moleküle, welche bspw. Carboxylgruppen tragen, aus wässrigen Systemen entfernen und dadurch das Potential von Metallopolymere für die Wasseraufbereitung aufzeigen.<sup>[323]</sup> Anhand der gezeigten Beispiele zeigt sich, dass Metallopolymere hervorragend als Material für redoxresponsive Membransysteme geeignet sind.

Im nächsten Kapitel werden Möglichkeiten aufgezeigt, wie über den SNIPS-Prozess hergestellte Blockcopolymermembranen nachträglich funktionalisiert und dadurch neue Eigenschaften und/oder Funktionen in das Material integriert werden können.

### 2.5.5. Postfunktionalisierungsmöglichkeiten von Blockcopolymermembranen

Die über den SNIPS-Prozess hergestellten Blockcopolymermembranen finden zumeist Anwendung in der Ultrafiltration von wässrigen Systemen. Ein großes Problem von jeglichen für die Wasseraufbereitung verwendeten Membransystemen stellt das sogenannte *Fouling* (zu Deutsch: Ablagerung bzw. Bewuchs) dar. Dabei handelt es sich um eine Adsorption von Proteinen und/oder der Ablagerung eines Biofilms auf der Membranoberfläche, wodurch der Wasserfluss mit steigender Filmdicke sinkt und somit die Effizienz der Membran dramatisch verringert wird.<sup>[54, 324]</sup> Verschiedene Studien haben gezeigt, dass einerseits hydrophile<sup>[325-327]</sup> oder zwitterionische Segmente<sup>[328]</sup> an der Oberfläche sowie Fluor-haltige Materialien mit einer niedrigen Oberflächenenergie<sup>[329]</sup> das *Fouling* einer Membran verringern können und somit die Langlebigkeit von Membranen für Filtrationsprozesse gewährleisten.

In diesem Zusammenhang stellt die nachträgliche Modifizierung von Blockcopolymermembranen eine attraktive Möglichkeit zur Integration von neuen Funktionalitäten und/oder Eigenschaften dar. Durch Quaternisierung des Stickstoffs der PS-*b*-P4VP Membran mit Propansulton konnten TRIPATHI *et al.* eine zwitterionische Spezies generieren, wodurch Ablagerungen auf der Membranoberfläche deutlich verringert werden konnten.<sup>[330]</sup> Die Gruppe um PEINEMANN zeigte, dass über die Oxidation des Stickstoffs die pH-Abhängigkeit der PS-*b*-P4VP Membran umgekehrt wird.<sup>[331]</sup> Durch die daraus resultierende N<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>-Spezies konnte der höchste Wasserfluss bei niedrigen pH-Werten erreicht werden. Ebenfalls wurde die Quaternisierung des Stickstoffs über eine Gasphasenabscheidung von Alkylhalogeniden verwendet, um die Porengröße von PS-*b*-P4VP Membranen gezielt zu reduzieren.<sup>[332, 333]</sup> Die Verkleinerung der Poren bis zu drei Nanometern und somit der Übergang von der Ultra- zur Nanofiltration wurde genutzt, um Substanzen mit niedrigen Molekulargewichten aus einer wässrigen Lösung zu entfernen.<sup>[332]</sup>

Eine, vor allem von der Gruppe um ABETZ, vielfach verwendete Variante besteht in der Beschichtung der Blockcopolymermembranen mit dem hydrophilen Polydopamin, welches für seine *Antifouling*-Eigenschaften bekannt ist.<sup>[334]</sup> Der Porendurchmesser und der Wasserfluss wird durch die Beschichtung geringfügig verringert, jedoch eröffnet das Polydopamin neue Möglichkeiten der Postfunktionalisierung, da es zwei Hydroxylgruppen besitzt, welche über konventionelle chemische Reaktionen modifiziert werden können. Dadurch haben CLODT *et al.* die Membran über eine Michael-Addition mit dem thermoresponsiven PNIPAM funktionalisiert und den temperaturabhängigen Wasserfluss gezeigt.<sup>[335]</sup> Weiter konnte nach Polydopaminbeschichtung ein ATRP-Initiator auf die Porenoberfläche angebracht und von diesem ausgehend das für diese Arbeit relevante, hydrophile 2-Hydroxyethylmethacrylat



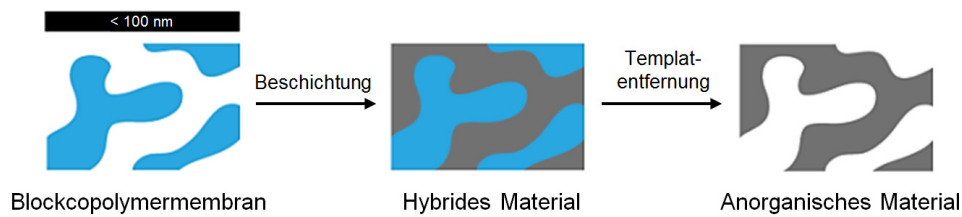
---

(HEMA) polymerisiert werden.<sup>[336]</sup> Die Autoren berichten von einem über langen Zeitraum stabilen Wasserfluss und somit einem verringerten *Fouling*-Verhalten der mit PHEMA funktionalisierten Blockcopolymermembran. HÖHME *et al.* nutzten die Polydopaminbeschichtung der PS-*b*-P4VP Membran, um neue Funktionalitäten, wie unter anderem eine zwitterionische Spezies, unter Beibehaltung der Membranmorphologie über die *Click*-Chemie einzubringen.<sup>[337]</sup>

Eine weitere Möglichkeit der Postfunktionalisierung von Blockcopolymermembranen besteht im nachträglichen Abbau oder der Hydrolyse des für den SNIPS-Prozess verwendeten Blockcopolymers. Durch chemischen Abbau des P4VP-Blocksegments haben SHEVATE *et al.* die Porengröße und die Druckbeständigkeit der Membran erhöht.<sup>[338]</sup> Unter Verwendung des Triblockterpolymers Polyisopren-*block*-Polystyrol-*block*-Poly(*N,N*-dimethylacrylamid) (PI-*b*-PS-*b*-PDMA) und der Hydrolyse des PDMA-Blocksegments zu Polyacrylsäure (PAA) konnte eine pH-responsive Membran unter Erhalt der Struktur hergestellt werden.<sup>[339]</sup>

Die Gruppe um WIESNER zeigte durch die Verwendung des pH-responsiven Triblockterpolymers Polystyrol-*block*-Poly(4-vinylpyridin)-*block*-Polypropylensulfid (PS-*b*-P4VP-*b*-PPS), dass durch die endständige Thiolgruppe eine direkte Funktionalisierung der Membran über eine Thiol-En *Click*-Chemie, ohne einen zusätzlichen Beschichtungsschritt, möglich ist.<sup>[340]</sup> Die gezielte Funktionalisierung von Hydroxylgruppen der in dieser Arbeit erstmals beschriebenen PS-*b*-PHEMA Membran und in einer weiteren Variante die thermische Behandlung des porenbildenden Blocksegments zur Verkleinerung des Porendurchmessers unter Erhaltung der Membranstruktur wurde von WANG *et al.* im Jahre 2018 berichtet.<sup>[341]</sup>

Die Herstellung von hybriden Membranen durch das Einbringen von anorganischen Komponenten kann über Beschichtungsverfahren erreicht werden. Wie in Abbildung 34 gezeigt, haben GU *et al.* eine Blockcopolymermembran als Templat verwendet, um über die Beschichtung von Metallen, Metalloxiden und/oder einem Kohlenstoffpräkursor hybride Materialien zu erzeugen.<sup>[342]</sup>



**Abbildung 34:** Durch Beschichtung einer Blockcopolymermembran mit bspw. einem Metall, Metalloxid oder einem Kohlenstoffpräkursor wird ein hybrides Material erhalten, welches durch die Entfernung der als Templat fungierenden Membran zu einem anorganischen Material verarbeitet werden kann. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[342]</sup>. Copyright © 2009, CCC Republication.

Weiterhin wurde die Strategie der Beschichtung verwendet, um durch das Aufdampfen von Gold Porengrößen unterhalb von 3 nm zu realisieren.<sup>[42]</sup> Neben Gold wurde die Beschichtung der Membran ebenfalls mit Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) beschrieben.<sup>[16]</sup>

Die Vielzahl an Arbeiten zu Stimulus-responsiven Membranen aus Kapitel 2.5.4 und die entsprechenden Postfunktionalisierungen untermauern eindrucksvoll das große Interesse an der Generierung von neuen Funktionalitäten der SNIPS-Membranen sowie das gezielte Einstellen der Porengrößen für eine Anwendung in der Ultra- bzw. der Nanofiltration. Durch die stetigen Weiterentwicklungen kann das Anwendungsspektrum der Membranen weiter ausgebaut werden. Dazu zählen insbesondere die effiziente Wasseraufbereitung und die selektive Separation von Proteinen und anderen Substanzen.



---

### 3. Aufgabenstellung

---

Die Entwicklung von effizienten Membranen ist im Hinblick auf die sich in Zukunft stellenden globalen Herausforderungen der Wasseraufbereitung von großer Relevanz. In diesem Zusammenhang haben im letzten Jahrzehnt insbesondere Blockcopolymere aufgrund der Befähigung zur Ausbildung von periodisch strukturierten (Membran-)Materialien auf der Nanometerskala eine enorme Aufmerksamkeit erlangt. Die Etablierung von funktionalen und leicht zu modifizierbaren Blockcopolymeren und deren Verarbeitung zu isoporösen Blockcopolymermembranen würde das große Potential und somit das Anwendungsfeld dieser Membranen weiter steigern.

Vor diesem Hintergrund soll im ersten Teil dieser Arbeit das amphiphile Blockcopolymer Polystyrol-*block*-Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PS-*b*-PHEMA) über die anionische Polymerisation hergestellt und über polymeranalytische Methoden analysiert werden. Das hohe Maß an Kontrolle der verwendeten Polymerisationsmethode soll zu einer hohen Einheitlichkeit hinsichtlich der Konformation, Kettenlänge und Konstitution der Makromoleküle führen. Durch die Anwendung des Selbstanordnungs- und Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparationsprozesses (SNIPS) sollen die hergestellten amphiphilen Blockcopolymere zum ersten Mal zu Membranen verarbeitet werden. Hierbei besteht die große Herausforderung in der Auffindung von optimalen Prozessparametern zur Generierung einer hochgeordneten Porenstruktur auf der Oberfläche der Blockcopolymermembran. Die Morphologie der Membranen soll mithilfe von bildgebenden Verfahren wie der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Rasterkraftmikroskopie (AFM) charakterisiert werden. Das Potential der neuen, polaren Membranmaterialien soll durch Wasserflussmessungen in einer Ultrafiltrationsapparatur evaluiert und eingeordnet werden. Abschließend sollen im ersten Teil der Arbeit die erhaltenen Blockcopolymermembranen als mögliches Templat für die Herstellung von hybriden Materialien bzw. rein anorganischen Keramiken über Sol-Gel-Chemie verwendet werden.

Im zweiten Abschnitt der Arbeit sollen redoxresponsive Membranmaterialien durch die Postfunktionalisierung der PS-*b*-PHEMA Blockcopolymere hergestellt und analysiert werden. Hierzu soll das Hydroxygruppen-tragende PHEMA-Segment mit konventionellen Synthesestrategien mit der Eisen-haltigen Ferrocensäure funktionalisiert werden. Dabei soll im Besonderen darauf geachtet werden, dass Nebenreaktionen, welche zu uneinheitlichen Kettenlängen führen, weitestgehend unterdrückt werden. Das resultierende Blockcopolymer soll anschließend über polymeranalytische Methoden und insbesondere über

---

cyclovoltammetrische Messungen auf seine redoxresponsiven Eigenschaften hin charakterisiert werden. Durch Variation der Parameter des SNIPS-Prozesses sollen Blockcopolymermembranen hergestellt und die Morphologie mithilfe von REM-Aufnahmen untersucht werden. Anschließend sollen die redoxresponsiven Eigenschaften der Membranen im oxidierten bzw. reduzierten Zustand über Kontaktwinkelmessungen analysiert werden. Im letzten Schritt soll die gezielte Schaltung des Wasserflusses der Membran über Redoxchemie mithilfe von Durchflussmessungen evaluiert werden.

Im dritten Teil dieser Arbeit sollen biologisch-inspirierte Membranen, welche erstmals primäre Aminfunktionalitäten besitzen, hergestellt werden. Dazu sollen über eine geeignete Kopplungsreaktion die Hydroxygruppen des PHEMA-Segments mit Aminosäuren funktionalisiert werden. Der Erfolg der Synthese soll über polymeranalytische Methoden und das Vorhandensein von primären Amingruppen im Speziellen mithilfe der  $^{15}\text{N}$  Festkörper NMR analysiert werden. Die Herstellung von Blockcopolymermembranen mit geordneter Oberflächenstruktur soll durch Anpassung der Parameter für den SNIPS-Prozess erfolgen und mit REM- und AFM-Aufnahmen visualisiert werden. Die Modulation des Wasserflusses in der Ultrafiltration soll durch pH-abhängige Messungen untersucht werden. Abschließend soll das weitere Anwendungspotential der biologisch-inspirierten Blockcopolymere und Membranen durch Kopplungsreaktionen mit Farbstoffen, Aminosäuren und/oder Peptiden evaluiert werden.

---

## 4. Kumulativer Teil der Arbeit

---

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit erhaltenen Ergebnisse zu der Entwicklung und Funktionalisierung von neuartigen Blockcopolymermembranen unter der Verwendung von Styrol und des hydrophilen Poly(2-hydroxyethylmethacrylats) (PHEMA) werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt. Die in wissenschaftlichen Fachjournalen veröffentlichten Arbeiten sind in drei Abschnitte gegliedert.

Der erste Teil in Kapitel 4.1 beschäftigt sich mit der Synthese des amphiphilen Blockcopolymers Polystyrol-*block*-Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PS-*b*-PHEMA) und der Herstellung isoporöser Membranen mithilfe des Selbstanordnungs- und Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparationsprozesses (engl. *self-assembly and non-solvent induced phase separation*, SNIPS). In Kapitel 4.2 werden die Ergebnisse der Funktionalisierung des Blockcopolymers mit dem redoxresponsiven Ferrocen und der daraus resultierenden Membran dargelegt. Das letzte Kapitel 0 behandelt die Herstellung und das Potential von isoporösen Membranen mit primären Aminfunktionen durch die Modifikation des PS-*b*-PHEMAs mit der Aminosäure Glycin.

### 4.1. Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)-basierte amphiphile Blockcopolymere für die Herstellung von Membranen mit hohem Wasserfluss und keramischen Templaten

Die Verwendung von Blockcopolymeren als Ausgangsmaterial für die Herstellung von nanostrukturierten Materialien hat in den letzten Jahrzehnten enorme Aufmerksamkeit erlangt.<sup>[102, 109, 343, 344]</sup> Nicht nur in der Nanolithographie oder der gezielten Wirkstofffreisetzung haben Blockcopolymere dank ihres strukturbildenden Verhaltens Anwendungen gefunden, sondern ebenfalls im Bereich der Wasseraufbereitung als polymerbasierte Membranen haben Blockcopolymere einen großen Stellenwert eingenommen.<sup>[11, 246, 345]</sup> Insbesondere die Kombination der Selbstanordnung mit dem industriell für Homopolymere genutzten Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparationsprozess (SNIPS-Prozess) ist von großer Bedeutung.<sup>[11, 16, 22]</sup> Hierfür wird eine konzentrierte Blockcopolymerlösung auf ein (poröses) Substrat gerakelt und nach einer definierten Zeit, der sogenannten Verdampfungszeit, in ein Fällungsbad gegeben. Der Austausch des Lösungsmittels mit dem Nicht-Lösungsmittel führt anschließend zur Phasenseparation, wodurch eine geordnete Porenstruktur auf der Oberfläche einer schwammartigen und mechanisch stabilen Struktur gebildet wird. PEINEMANN *et al.* haben dieses Verfahren unter Verwendung des Blockcopolymers Polystyrol-*block*-

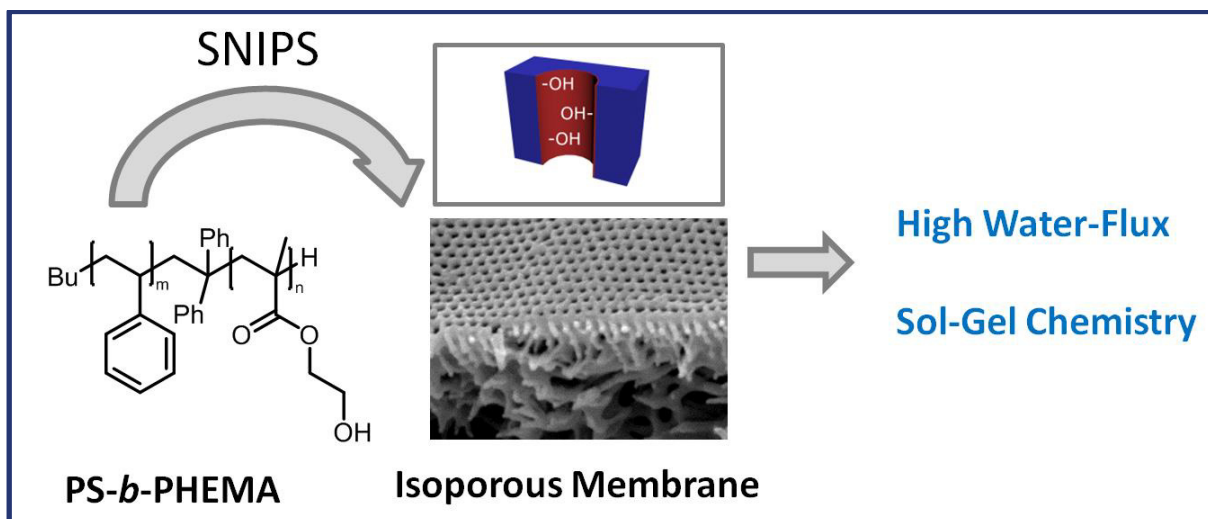
---

Poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP) vorgestellt.<sup>[22]</sup> Seitdem haben die über den SNIPS-Prozess hergestellten Membranen eine große Bedeutung für die Wasseraufbereitung und weitere Filtrationsprozesse erlangt.<sup>[11, 16, 246]</sup>

In dieser Arbeit werden die Synthese des amphiphilen Blockcopolymers Polystyrol-*block*-Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PS-*b*-PHEMA) und dessen erstmalige Verwendung im SNIPS-Prozess zur Herstellung von isoporösen Membranen beschrieben. Dazu wurden Blockcopolymere mit unterschiedlichen Molekulargewichten über die sequentielle anionische Polymerisation synthetisiert und über polymeranalytische Methoden charakterisiert. Im Hinblick auf die Membranherstellung wurde die Zusammensetzung des Blockcopolymers so gewählt, dass das PHEMA-Segment den porenbildenden Block bildet und sich somit im Bereich der Zylindermorphologie in der Festphase befindet (vgl. Abbildung 17). Die Einheitlichkeit der hergestellten Blockcopolymere und die Befähigung zur Ausbildung von Mizellen konnte durch transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen bestätigt werden. Mithilfe des SNIPS-Prozesses wurden integral asymmetrische Membranen hergestellt und mithilfe von bildgebenden Verfahren, wie der Rasterelektronen- (REM) und der Rasterkraftmikroskopie (AFM), analysiert. Durch Variation der Verdampfungszeit, des Lösungsmittelgemisches und der verwendeten Additive konnten erfolgreich Membranen mit einer isoporösen Oberflächenstruktur und Porendurchmessern von 25 nm erzeugt werden.

Die hergestellten Membranen besitzen, im Vergleich zur Fachliteratur, einen hohen Durchfluss an Wasser. Dies ist auf die große Hydrophilie der Poren durch die Verwendung des polaren PHEMAs, welches eine Hydroxylgruppe pro Wiederholungseinheit besitzt, zurückzuführen. Zusätzlich wurde die Membran für die Generierung von hybriden Membranen bzw. Keramiken über Sol-Gel-Chemie mit einem Titan-Präkursor funktionalisiert. Durch thermischen Abbau der organischen Komponenten konnte eine Titan-basierte Keramik erhalten werden. Die Bewahrung der porösen Struktur konnte durch REM-Aufnahmen bestätigt werden.

Zusammengefasst konnte in dieser Arbeit erfolgreich das amphiphile Blockcopolymer PS-*b*-PHEMA hergestellt und erstmals im SNIPS-Prozess zur Herstellung isoporöser Membranen eingesetzt werden. Das große Potential der generierten Membranen wurde durch Wasserflussmessungen und Postfunktionalisierung mit einem Titan-Präkursor zur Herstellung von porösen Keramiken dargelegt.



**Abbildung 35:** Table of Content Grafik zu „Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)-basierte amphiphile Blockcopolymere für die Herstellung von Membranen mit hohem Wasserfluss und keramischen Templaten“. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[346]</sup>. Copyright © 2016, American Chemical Society.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts sind in *MACROMOLECULES* veröffentlicht:

S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei, „Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based Amphiphilic Block Copolymers for High Water Flux Membranes and Ceramic Templates“, *Macromolecules*, **2016**, 49 (19), 7286-7295.

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber im elektronischen Material (DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01803) verfügbar.

Publiziert von der American Chemical Society, © 2016, mit Genehmigung verwendet.

Teile dieser Arbeit konnten während meiner Masterthesis erhalten und verwendet werden. Masterthesis von Sebastian Schöttner, „*Synthese neuer amphiphiler Blockcopolymerer zur Herstellung biokompatibler Membranen*“, **2014**, Technische Universität Darmstadt.

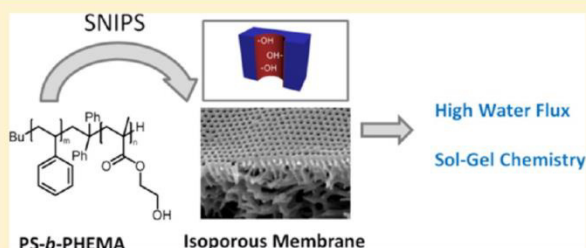


## Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-Based Amphiphilic Block Copolymers for High Water Flux Membranes and Ceramic Templates

Sebastian Schöttner,<sup>†</sup> Heinz-Joachim Schaffrath,<sup>‡</sup> and Markus Gallei<sup>\*,†</sup><sup>†</sup>Ernst-Berl-Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany<sup>‡</sup>Paper Technology and Mechanical Process Engineering, Technische Universität Darmstadt, Alexander-Str. 8, D-64283 Darmstadt, Germany

## Supporting Information

**ABSTRACT:** Microphase separation drives the structure formation in block copolymers (BCP), and it is a promising and convenient way for the preparation of well-defined hierarchically structured materials. In this work, we focus on the synthesis of amphiphilic block copolymers, i.e., polystyrene-*b*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PS-*b*-PHEMA), via sequential anionic polymerization. Molecular weights of the prepared BCPs were in the range of 103–308 kg mol<sup>−1</sup> with low polydispersity values ( $\bar{D}$  = 1.03–1.25) and a PHEMA content of 17–25 vol % as proven by size exclusion chromatography (SEC) and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy measurements. For the first time, the PS-*b*-PHEMA BCPs were subjected to the self-assembly and non-solvent-induced phase separation (SNIPS) process for the generation of integral asymmetric films on tailor-made porous paper substrates. After water immersion, the final BCP membranes reveal an isoporous open structure at the surface featuring adjustable pore diameters of 20–60 nm. It is demonstrated that a high water flux of up to 2750 L m<sup>−2</sup> h<sup>−1</sup> bar<sup>−1</sup> in the fully swollen state of the membrane can be obtained. Additionally, the hydroxyl moieties of the porous BCP membranes and tailor-made paper support are further exploited for postmodification strategies by using sol–gel chemistry. For this purpose, titanium(IV) bis(ammonium lactato) dihydroxide solution (TiBALDH) is used followed by thermal treatment at 600 °C in a nitrogen atmosphere. Noteworthy, the pristine BCP porous membrane structure can be maintained having a titanium-functionalized open porous structure.



## INTRODUCTION

Functional block copolymers are a technologically highly relevant class of polymers, and there are many emerging applications for such materials.<sup>1–5</sup> Block copolymers consist of two or more polymer segments covalently connected to each other, and they have attracted enormous attention due to their unique capability of undergoing microphase separation. A difference in chemical structure of both segments allows for self-organization of the material in selective solvents or in the bulk state.<sup>6–9</sup> In this regard a plethora of nanostructures comprising spheres, cylinders, lamellae, cocontinuous, and other structures as well as porous structures are accessible.<sup>10</sup> Nowadays, there are already many applications for functional block copolymers ranging for instance from the fields of nanolithography and drug delivery to separation technologies.<sup>3,11–22</sup> In the field of separation processes in water, block copolymer filtration membranes attracted enormous attention. Concerning recent activities in this field readers are referred to some excellent reviews and articles.<sup>12,23–30</sup> In general, for industrially relevant applications as asymmetric copolymer membranes, the so-called self-assembly and non-solvent-induced phase separation (SNIPS) process is of utmost importance.<sup>31</sup> Thereby, a concentrated polymer solution is

cast on a macroporous support and immersed in a nonsolvent bath. The solvent–nonsolvent exchange leads to phase separation forming a selective layer on the top of the polymer film. In the case of a block copolymer, the selective layer may form a regular microphase-separated pattern.<sup>28</sup> Polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) was the first block copolymer (BCP) under investigation in order to create integral asymmetric membranes featuring open cylindrical pores having a diameter of 10–50 nm.<sup>32</sup> The kinetics of the phase separation and self-assembly is tremendously influenced by the viscosity of the polymer solution, possibly present additives, and other parameters.<sup>33–38</sup> Nowadays, block copolymer filtration membranes focusing on PS-*b*-P4VP have shown tremendous potential for water purification and separation processes.<sup>39–41</sup> Although many different BCPs were used for the SNIPS process in order to generate isoporous standing cylinders featuring comparably polar surfaces, no approach for the preparation of such membranes was reported using hydroxyl-group-containing diblock copolymers. To the best of our

Received: August 18, 2016

Revised: September 9, 2016

Published: September 21, 2016



knowledge, there is only one example: the group of Abetz reported an elegant introduction of hydroxyl moieties into the isoporous cylinders by postmodification of PS-*b*-P4VP-based membranes applying atom radical transfer polymerization (ATRP) protocols after poly(dopamine) coating.<sup>42</sup> As a result, the authors found an increased stability against heat and a higher hydrophilicity of the membrane as reflected by contact angle and water flux measurements. Despite the fact that polarity could be increased for such membranes, further postmodifications for instance for a huge variety of sol–gel routes would become possible due to the well-established chemistry of OH groups. In general, the variety of applications of block copolymers both in the bulk state and in selective solvents is based on controlling the self-assembly. This again necessitates the precise synthesis of block copolymer architectures in terms of block length and constitution. This basic prerequisite for the preparation of highly ordered microdomains can be fulfilled by controlled polymerization methodologies.<sup>43</sup> In general, controlled and especially “living” polymerization strategies are promising routes for the preparation of polymer brushes and grafted polymers leading to precisely defined polymeric architectures.<sup>44–47</sup> Furthermore, anionic polymerization provides access to well-defined graft and comblike polymers and block copolymers.<sup>48</sup>

The present study describes the preparation of the amphiphilic block copolymer polystyrene-*block*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PS-*b*-PHEMA) by sequential anionic polymerization of styrene and the trimethylsilyl-protected HEMA-TMS monomer. Structural and thermal characterization of the grafted diblock copolymers is carried out involving NMR analysis, size exclusion chromatography (SEC), and differential scanning calorimetry (DSC). The amphiphilic BCPs are investigated by TEM with regard to their capability of self-assembling in the bulk state and in solvent mixtures. The focus of this study is the SNIPS process of here presented PS-*b*-PHEMAs for the formation of integral asymmetric filtration membranes featuring an isoporous structure. For the first time, these amphiphilic diblock copolymers in combination with defined flexible paper substrates are investigated toward structure formation and water flux measurements. Additionally, the hydroxyl-containing porous BCP membranes are exploited for postmodification strategies by using sol–gel chemistry with a water-soluble titanium precursor.

## ■ EXPERIMENTAL SECTION

**Reagents.** All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Fisher Scientific, and ABCR and used as received unless stated otherwise. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun, Germany. Tetrahydrofuran (THF) was distilled from sodium/benzophenone under reduced pressure (cryo-transfer) prior to the addition of 1,1-diphenylethylene (DPE) and *n*-butyllithium (*n*-BuLi) followed by a second cryo-transfer. Prior to use for the anionic polymerization, the monomers styrene and HEMA-TMS were distilled over calcium hydride (CaH<sub>2</sub>) and trioctyl aluminum (25 wt % solution in hexane) and stored in a glovebox at −18 °C. Lithium chloride (LiCl) was suspended in freshly distilled THF and treated with *sec*-butyllithium (*s*-BuLi). Then, THF was removed *in vacuo*, and the dried LiCl was stored in a glovebox. All syntheses were carried out under an atmosphere of nitrogen using Schlenk techniques or a glovebox equipped with a Coldwell apparatus. Alkyl ketene dimer hydrophobic agent (AKD) EKA DR 28 XL was purchased from Akzo Nobel GmbH. For the synthesized and discussed block copolymers, the subscripts denote the weight fractions in % and the superscript the corresponding molecular weight of the block copolymer in kg mol<sup>−1</sup>.

**Instrumentation.** NMR spectra were recorded with a Bruker DRX 500 NMR or with a Bruker DRX 300 spectrometer working at 500 or 300 MHz (<sup>1</sup>H NMR). NMR chemical shifts are referenced relative to tetramethylsilane or the used solvent. Standard SEC was performed with THF as the mobile phase (flow rate 1 mL min<sup>−1</sup>) on a SDV column set from PSS (SDV 10<sup>3</sup>, SDV 10<sup>5</sup>, SDV 10<sup>6</sup>) at 30 °C. Calibration was carried out using PS standards (from Polymer Standard Service, Mainz). The peak-force quantitative nanomechanical (QNM) experiments were performed in Milli-Q water using a Dimension ICON (Bruker AXS, Santa Barbara, CA) atomic force microscope (AFM) and ScanAsyst-Fluid cantilevers (Bruker AFM probes, Camarillo, CA). Details about the working principle of peak-force QNM can be found elsewhere.<sup>49</sup> Typical force constants were *k* = 0.7 N/m, and measurements were performed with a nominal resonant frequency (*f*<sub>0</sub>) of 150 kHz. The individual cantilevers were calibrated with the thermal noise spectrum method.<sup>50</sup> The optical lever sensitivity of the cantilever was calibrated by pushing the tip onto a stiff sapphire sample and recording the relationship between deflection (in V) and *z*-piezo position (in nm). The images (512 × 512 pixels) were obtained with a scan speed of 1 Hz and realized with a peak-force set point of 1.99 nN. All images were first-order flattened to remove sample tilt and to correct for thermal drift. Transmission electron microscopy (TEM) experiments were carried out on a Zeiss EM 10 electron microscope operating at 60 kV. All shown images were recorded with a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle) in bright field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP software from TRS. Water-flux measurements were performed using a Merck Amicon stirred cell (Model 8010, 10 mL) at a constant pressure of 0.5 or 1.0 bar using Millipore water (conductivity: 0.054 mS). The cell featured a filtration area of 4.1 cm<sup>2</sup>, and the membrane diameter was 2.5 cm. SEM/EDS measurements were performed on a Philips XL30 FEG at an operating voltage of 5–30 kV. The samples were coated with approximately 4 nm Cr or 8 nm Au using a Quorum Q300T D sputter coater. For determining the thermal properties of the polymers differential scanning calorimetry (DSC) was performed with a Mettler Toledo DSC-1 in a temperature range from −30 to 140 °C with a heating rate of 10 K min<sup>−1</sup>. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Mettler TGA1 from 30 to 600 °C in a nitrogen atmosphere with a heating rate of 100 K min<sup>−1</sup>.

**Anionic Block Copolymerization of Styrene and 2-(Trimethylsilyloxy)ethyl Methacrylate, PS-*b*-PHEMA. Exemplary Synthesis of a PS-*b*-PHEMA Featuring a Molar Mass of 103 kDa (PS<sub>79</sub>-*b*-PHEMA<sub>21</sub><sup>103</sup>).** PS-*b*-PHEMA was synthesized by sequential anionic polymerization at −72 °C. In an ampule equipped with a stirring bar, 2.55 g of styrene (24.5 mmol) was dissolved in 65 mL of dry THF, and the solution was cooled down to −72 °C. The polymerization was initiated by quick addition of 15 μL of *s*-BuLi (0.02 mmol, 1.4 M solution in hexane) with a syringe. The solution was stirred for 2 h to ensure complete conversion of styrene. A sample of the yellowish solution was taken and treated with methanol for size-exclusion chromatography (SEC) investigation. 8 μL of DPE (0.045 mmol, 2 equiv with respect to the living chain ends) was added via syringe. The solution turned to deep red immediately. After 30 min of stirring at −72 °C, 1.35 mL of HEMA-TMS (6.2 mmol) diluted in 1.4 mL of THF (prechilled at −72 °C) was added to the ampule via syringe. The reaction solution immediately turned colorless. After 2 h of reaction time, the polymerization was terminated by the addition of degassed methanol. For hydroxyl group deprotection of PHEMA-TMS, 1.5 mL of concentrated hydrochloric acid was added to the solution, followed by stirring at room temperature for 2 h. The deprotected block copolymer was poured into a 10-fold excess of water, filtrated, and dried *in vacuo*. For SEC and <sup>1</sup>H NMR analysis, the hydroxyl groups of the PHEMA segment had to be protected with a more stable protecting group.<sup>51</sup> For this purpose, 40 mg of the colorless polymer was dissolved in 1 mL of pyridine, and 900 mg of benzoic anhydride in 1 mL of pyridine was added. After 3 days of stirring at room temperature, the protected polymer PS-*b*-PHEMA-Bz was precipitated in MeOH, filtrated, and dried under reduced pressure.



SEC (vs PS): PS-precursor:  $M_n = 81\,400\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 82\,400\text{ g mol}^{-1}$ ;  $\bar{D} = 1.01$ .

PS-*b*-P(HEMA-Bz):  $M_n = 99\,300\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 101\,900\text{ g mol}^{-1}$ ;  $\bar{D} = 1.04$ .

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 7.97 (m, 2H, Ar H), 7.39 (m, 3H, Ar H), 7.05 (m, 3H, Ar H), 6.57 (m, 2H, Ar H), 4.34 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.13 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.86 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.84 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.92 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

**Paper Formation.** The paper sheets were made in the laboratory in accordance to ISO 52692:2004. Northern Bleached Sulfate Kraft Pulp (NBSK)—mainly containing pine fibers—was used as raw material. The unbeaten fibers were wetted in water (tap water quality) overnight before sheet making. The chosen concentration is 2.4 % as this allowed for disintegrating the fiber flocks directly in the lab equipment with 3000 rpm for 25 min. After diluting to a concentration of 0.33 % with tap water, the suspension was ready for handsheet preparation. For one handsheet, 2.4 g of fibers was processed.

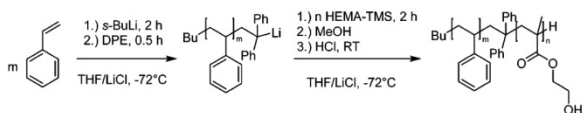
Hydrophobic finishing was done with 10 % of alkyl ketene dimer hydrophobic agent (AKD) with respect to the fibers; 0.24 g of AKD was prepared and diluted with a suitable amount of tap water, just to be able to add the agent without delay during the sheet forming process. In general, AKD is a common product in the paper industries. It allows for paper manufacturing at a neutral pH range which opens the possibility to use calcium carbonate as filler.<sup>52</sup> The hydroxyl groups of the cellulose react with the  $\beta$ -lactone ring of the AKD molecule forming a  $\beta$ -keto ester. However, a significant part of the AKD may end up as a hydrolysis product with water, the dialkyl ketone.<sup>53</sup> Handsheets were formed on an automatic Rapid-Köthen sheet-former; the process is defined in DIN EN ISO 5269-2. The AKD was added during the agitating of the fibers by air bubbles.

**Exemplary Membrane Formation from Polymer PS<sub>79</sub>-*b*-PHEMA<sub>21</sub><sup>103</sup>.** The diblock copolymer (800 mg) and  $\text{CuCl}_2$  (4 mg) were dissolved in THF, dimethylformamide (DMF), and dioxane (DOX) (2080 mg/1040 mg/1040 mg, i.e., 2:1:1 wt %), resulting in a 16 wt % yellowish block copolymer solution. The solution was casted on a THF-soaked paper sheet with a doctor blade featuring a blade gap of 200  $\mu\text{m}$ . After a certain evaporation time—typically in between 10 and 30 s—the polymer film was immersed into water. The polymer films were transferred to deionized water for storage prior to use for characterization by microscopy, postmodification, or water flux measurements. For SEM measurements, a small sample of the membrane was dried at room temperature, followed by drying at 40 °C under reduced pressure.

**Postmodification of PS-*b*-PHEMA Membrane with TiBALDH.** The water-soluble  $\text{TiO}_2$  precursor TiBALDH titanium(IV) bis(ammonium lactato) dihydroxide, 50% solution in water, 0.1 mL) was added to deionized water (7 mL). The prepared PS-*b*-PHEMA block copolymer membrane was fixed on a Teflon substrate and placed in a vertical position into the TiBALDH solution. The solvent was slowly evaporated at 70 °C in an oven within 3 days. The functionalized BCP membrane was directly used for thermal treatment up to 600 °C in a nitrogen atmosphere.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Polymer Synthesis and Characterization.** The amphiphilic block copolymers polystyrene-*b*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PS-*b*-PHEMA) were synthesized by sequential anionic polymerization as given in Figure 1. Hirao et al. reported the successful living anionic polymerization of HEMA



**Figure 1.** Synthetic route leading to PS-*b*-PHEMA by sequential anionic polymerization of styrene and trimethylsilyl-protected 2-hydroxyethyl methacrylate.

by introducing a protective group into the monomer unit, i.e., a trimethylsilyl (TMS) moiety.<sup>51</sup> In another work, Mori et al. reported the strong influence of lithium chloride on the living character of block copolymer formation.<sup>54</sup> Starting from styrene as monomer, initiation was carried out with *sec*-butyllithium (*s*-BuLi) in THF as solvent in the presence of lithium chloride. The active PS macroanions were end-functionalized with 1,1-diphenylethene to allow for the initiation of methacrylate monomers. Within the present study, the TMS-protected HEMA was used as monomer for the formation of the second block segment. The procedure was optimized with respect to monomer purification and monomer addition, leading to excellent control over block composition and molecular weight (see Experimental Section).

Tailored block copolymers featuring molecular weight of up to 308 kg mol<sup>-1</sup> having a PHEMA content between 15 and 50 vol % have been successfully polymerized with polydispersity values,  $\bar{D}$ , ranging from 1.02 to 1.25, which proved the control over the anionic polymerization. Results on molar masses ( $M_n$ ,  $M_w$ ) and  $\bar{D}$  are compiled in Table 1. There, the corresponding

**Table 1.** Characterization Data of PS-*b*-PHEMA Block Copolymers in This Study

	polymer	$M_n^a$	$M_w^a$	$\bar{D}^b$
1	PS <sub>79</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>21</sub> <sup>103</sup>	103	105	1.03
2	PS <sub>78</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>22</sub> <sup>105</sup>	105	107	1.02
3	PS <sub>82</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>18</sub> <sup>145</sup>	145	148	1.02
4	PS <sub>82</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>18</sub> <sup>162</sup>	162	203	1.25
5	PS <sub>77</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>23</sub> <sup>252</sup>	252	271	1.08
6	PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>26</sub> <sup>308</sup>	308	348	1.13

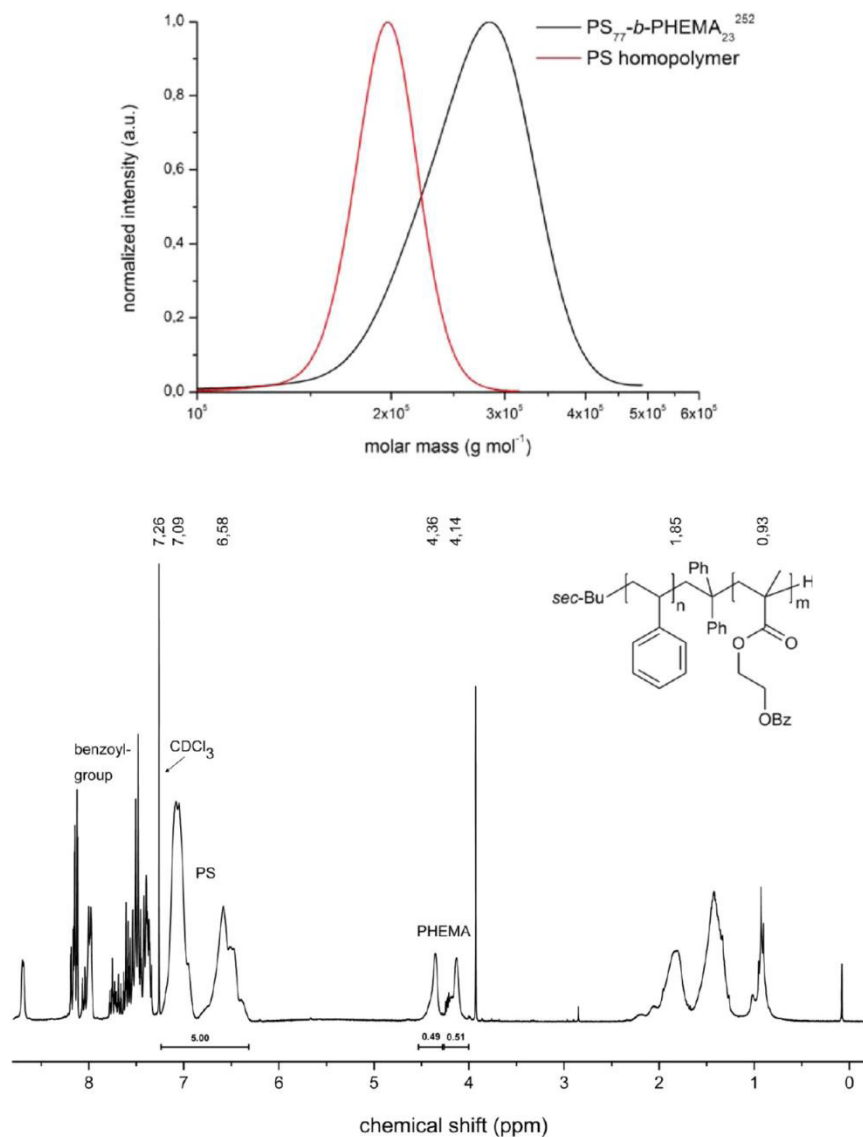
<sup>a</sup>Molecular weight determined by SEC in kg mol<sup>-1</sup> (PS standards, THF) for the PS precursor, <sup>1</sup>H NMR data and monomodal SEC curve of benzoyl-protected block copolymers <sup>b</sup> $\bar{D}$  values correspond to the benzoyl-protected block copolymers.

block copolymers are given as for instance PS<sub>79</sub>-*b*-PHEMA<sub>21</sub><sup>103</sup> whereas the subscripts refer to the weight fraction of the corresponding block segment and the superscript refers to the total molecular weight in kg mol<sup>-1</sup>.

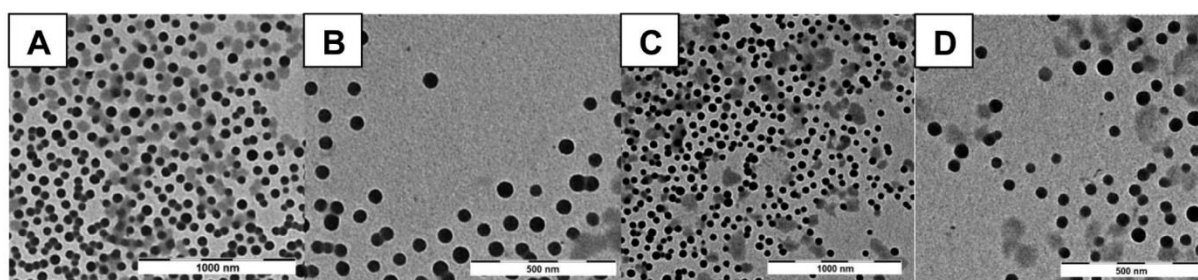
The molar masses were determined by SEC measurements in THF calibrated with PS standards. However, as the TMS-protected HEMA and the corresponding block copolymers are prone for deprotection in the presence of water and even in the presence of humidity during precipitation and work-up, the block copolymers have to be protected with a stable protecting group again for SEC measurements in THF. Here, we used benzoic anhydride in order to check for homopolymers impurities and polydispersity values  $\bar{D}$ . In the present work we focus on the synthesis of block copolymers featuring a PHEMA content of 17–25 vol % since these polymers are supposed to form cylindrical nanostructures due to microphase separation of respective block segments. An exemplary molar mass distribution of a PS<sub>77</sub>-*b*-PHEMA<sub>23</sub><sup>252</sup> derived from SEC measurements of the benzoyl-protected block copolymer, and the corresponding <sup>1</sup>H NMR spectrum is given in Figure 2.

The thermal properties of PS-*b*-PHEMA were investigated by performing DSC measurements. Typically, PHEMA features high glass transition temperatures,  $T_g$ . However, the value for  $T_g$  in the case of PHEMA strongly depends on the tacticity and on the presence of water, which is hard to avoid for such amphiphilic block copolymers. Thus, a content of 1.5 wt % of water already led to a significant decrease of the glass transition





**Figure 2.** Molecular weight distribution (top) obtained by SEC vs PS in THF and  $^1\text{H}$  NMR spectrum (bottom) in  $\text{CDCl}_3$  of benzoyl-protected  $\text{PS}_{77}\text{-}b\text{-PHEMA}_{23}$ .



**Figure 3.** TEM images of a  $\text{PS}_{74}\text{-}b\text{-PHEMA}_{26}$  solution prepared in THF/DMF/DOX (1:1:1 wt %) drop-cast and dried on a carbon-coated copper grid (A, B). The micelles feature a diameter of  $47 \pm 4 \text{ nm}$ . TEM images of the same block copolymer micellar solution prepared in THF/DMF (60:40 wt %), drop-cast on a copper grid followed by drying (C, D). The micelles feature a diameter of  $45 \pm 5 \text{ nm}$ . The scale bars correspond to 1000 nm (A, C) and 500 nm (B, D).

temperature of PHEMA as reported by Madruga and co-workers<sup>55</sup> and other groups.<sup>56,57</sup> An exemplary DSC curve of PS<sub>77</sub>-*b*-PHEMA<sub>23</sub><sup>252</sup> is given in Figure S1. From these measurements it can be concluded that the  $T_g$  of 106 °C can be assigned to PS, while for the PHEMA block segment,  $T_g$  values between 81 and 120 °C were found, depending on the water content.

**Structure Formation of PHEMA-Containing Block Copolymers.** For the intended isoporous membrane formation by using the SNIPS process, the presence of well-defined and uniform micelles in binary or ternary solvent mixtures is of utmost importance.<sup>12,33,34</sup> Therefore, various PS-*b*-PHEMA samples were dissolved in respective solvent mixtures, i.e., THF/DMF (60:40 wt %) and THF/DMF/DOX (1:1:1 wt %). As typical block copolymer membrane cast solutions are rather high concentrated (15–22 wt %), the solutions were carefully diluted by dropwise addition of solvent mixture to a final content of 1 wt % block copolymer in order to investigate block copolymer micellation. The resulting micellar solutions were drop-casted on a carbon-coated copper grid and investigated by TEM measurements. Exemplarily, PS<sub>74</sub>-*b*-PHEMA<sub>26</sub><sup>308</sup> was dissolved and diluted in a binary and a ternary solvent mixture for direct comparison. The resulting TEM images are shown in Figure 3. From Figure 3 it can be concluded that the resulting block copolymer micelles of the respective PS<sub>74</sub>-*b*-PHEMA<sub>26</sub><sup>308</sup> revealed uniform spherical micelles featuring a diameter of  $47 \pm 4$  nm for the solvent mixture THF/DMF/DOX (1:1:1 wt %) and  $45 \pm 5$  nm for micellar solutions in THF/DMF (60:40 wt %), respectively. For the given solvent mixture and polymer composition and due to the very fast TEM sample preparation method, the shown BCP micelles consist of a diluted PS corona and swollen PHEMA core. This is in good agreement to findings by Hirao et al., who investigated the solubility of PHEMA-containing BCPs.<sup>51</sup> Furthermore, these findings showed that the used solvent mixtures are capable of forming well-defined block copolymer micelles, which will be important for the SNIPS process that is described in the ensuing section.

Additionally, the bulk morphology of block copolymer PS<sub>77</sub>-*b*-PHEMA<sub>23</sub><sup>252</sup> was investigated by preparing ultrathin section of the respective block copolymer film. For this purpose, 300 mg of PS<sub>77</sub>-*b*-PHEMA<sub>23</sub><sup>252</sup> was dissolved in THF followed by slow solvent evaporation under ambient conditions. Unfortunately, THF is a more “selective” solvent for PS, while the PHEMA domains are not soluble. BCP micelles will be formed during film casting. First, the BCP films were treated at 65 °C under vacuum in an oven for 2 h and second for two more days at 150 °C under vacuum. Then, the block copolymer sample was allowed to cool to room temperature. From this film, ultrathin sections were cut by using an ultramicrotome. The ultrathin slices were investigated by TEM measurements without further staining (Figure 4). Although no typical and well-defined block copolymer morphology could be evidenced from these TEM images, some bright domains in a darker matrix could be observed. The results on the bulk morphology are maybe due to the selective solvent used for these studies. The diameter of the brighter domains, which could be assigned to the PHEMA segment, were found to be  $11 \pm 2$  nm. These results on micellation and structure formation in the bulk state indicated that the corresponding PS<sub>77</sub>-*b*-PHEMA<sub>23</sub><sup>252</sup> features the ability for microphase separation due to the underlying block copolymer structure. In the ensuing sections, block

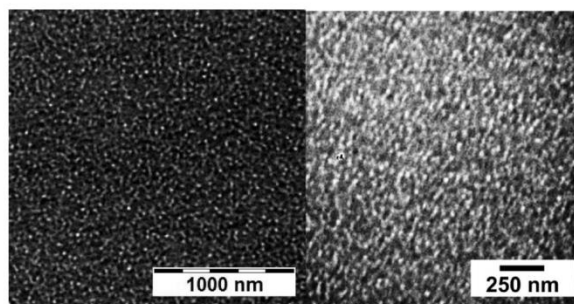


Figure 4. TEM image of ultrathin sections of PS<sub>77</sub>-*b*-PHEMA<sub>23</sub><sup>252</sup>. The diameter of the bright domains is approximately  $11 \pm 2$  nm.

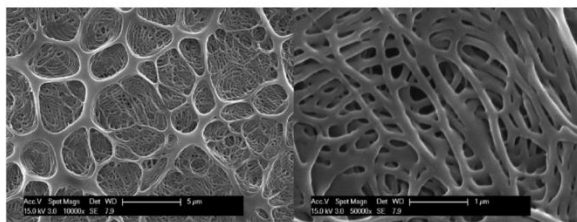
copolymer membrane formation, characterization, and performance of the membranes will be investigated.

**PHEMA-Containing Block Copolymers and Self-Assembly and Non-Solvent-Induced Phase Separation Process (SNIPS).** As described in the Introduction, the self-assembly and non-solvent-induced phase separation (SNIPS) process can advantageously be used to generate integral asymmetric membranes based on structure formation of amphiphilic block copolymers in solvent mixtures. In general, the SNIPS process is tremendously influenced by a variety of parameters, e.g., evaporation time, humidity, temperature, solvent, solvent composition, additives like salts, or the presence of homopolymer, etc. However, to obtain an ordered structure featuring hexagonally aligned porous cylinders on the surface, the corresponding parameters for the SNIPS process have to be optimized. Sometimes optimization of this procedure has to be carried out in an Edisonian manner due to the large number of parameters.<sup>25</sup> Within the present study, the matrix of the membranes will be formed by the PS segment whereas the cylindrical domains and inner surface of the pores are formed by the PHEMA segment. For the SNIPS process, 16 wt % block copolymer solutions consisting of THF/DMF or THF/DMF/DOX were prepared, and the resulting viscous solutions were casted on top of the tailor-made paper substrates by doctor blading. These parameters have been additionally varied concerning solvent mixture, evaporation time, and additives in order to achieve an isoporous top surface using different PS-*b*-PHEMAs for the first time. THF was used as “selective” solvent for PS as previously described for e.g. the thoroughly investigated PS-*b*-P4VP-based membranes.<sup>34,36,41</sup>

After casting the solution on top of the porous support, evaporation of the volatile solvent THF leads to an enriched polymer concentration on the film surface causing the asymmetric structure of the film. Typically, DMF is used as minor component of the solvent mixture for the polar block segment. Hirao et al. thoroughly investigated the solubility of PHEMA-containing BCPs.<sup>51</sup> In brief, PHEMA homopolymers are soluble in DMF, but not in THF and dioxane. First of all, the solvent composition and evaporation time were carefully investigated. In detail, 16 wt % block copolymer solutions were prepared in THF/DMF (60:40 wt %). Exemplary results on SEM investigations for PS<sub>74</sub>-*b*-PHEMA<sub>26</sub><sup>308</sup> after doctor blading from solution in the binary solvent mixture THF/DMF (60:40 wt %) followed by immersion in water are given in Figure 5.

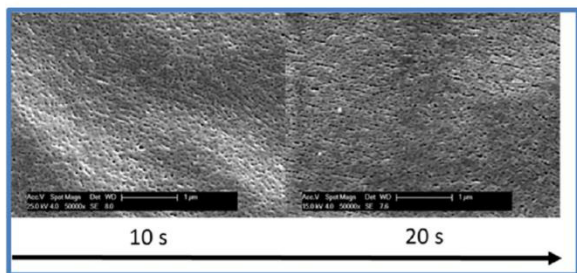
As can be concluded from these exemplary SEM images in Figure 5, the surface of prepared membrane was covered with irregular pores which feature filament-like structures. These results were obtained for all investigated PS-*b*-PHEMA samples



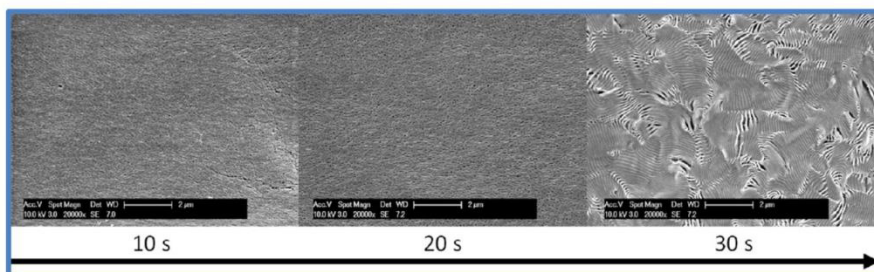


**Figure 5.** SEM topography images of the surface of the generated membrane ( $\text{PS}_{74}\text{-}b\text{-PHEMA}_{26}$ ) in THF/DMF (60:40 wt %); evaporation time: 15 s. The scale bars correspond to 5  $\mu\text{m}$  (left) and 1  $\mu\text{m}$  (right).

solution-casted from the binary solvent mixture. The group of Peinemann reported an efficient way for decreasing the solvent quality for the polar block segment in THF–DMF mixtures by adding different amounts of dioxane (DOX).<sup>58</sup> Therefore, we changed the binary solvent mixture from THF/DMF to a ternary mixture consisting of THF/DMF/DOX. Two different mixtures, i.e., THF/DMF/DOX 1:1:1 wt % and THF/DMF/DOX 2:1:1 wt %, were investigated in more detail. Noteworthy, block copolymer solutions of  $\text{PS}_{79}\text{-}b\text{-PHEMA}_{21}$ <sup>103</sup> with a higher content of THF (THF/DMF/DOX 4:1:1 wt %) were highly viscous and turbid and hence not suitable for membrane casting. The topography of the membranes stemming from BCP  $\text{PS}_{79}\text{-}b\text{-PHEMA}_{21}$ <sup>103</sup> which was solution-casted on paper were investigated via SEM. The results for the solvent mixture THF/DMF/DOX 1:1:1 wt % are given in Figure 6 and for the same polymer with the solvent mixture THF/DMF/DOX 2:1:1 wt % in Figure 7.

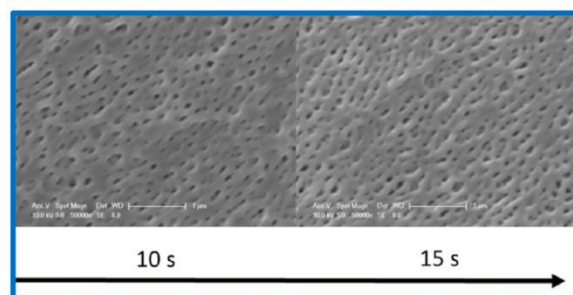


**Figure 6.** SEM images of the top surface of casted membranes from block copolymer  $\text{PS}_{79}\text{-}b\text{-PHEMA}_{21}$ <sup>103</sup> with increasing evaporation time prior to immersion in water. The solvent mixture was 1:1:1 wt % for THF/DMF/DOX. Scale bars correspond to 1  $\mu\text{m}$ .



**Figure 7.** SEM images of the top surface of casted membranes from block copolymer  $\text{PS}_{79}\text{-}b\text{-PHEMA}_{21}$ <sup>103</sup> with increasing evaporation time prior to immersion in water. The solvent mixture was 2:1:1 wt % for THF/DMF/DOX. Scale bars correspond to 2  $\mu\text{m}$ .

In direct comparison with the binary solvent system THF/DMF (60:40 wt %) which was used before, the top surface in the case of ternary mixtures THF/DMF/DOX (1:1:1 and 2:1:1 wt %) clearly revealed pores. Although there were still no hexagonally aligned pores, it can be assumed that dioxane seems to stabilize the micelles of the BCP during the SNIPS process resulting in a more ordered and defined structure. Typically for the SNIPS process, the evaporation time had a tremendous effect on the resulting top surface structure. When the evaporation time exceeded 20–30 s, the top surface structure collapsed forming a lamellar-like morphology, which is thermodynamically more favored.<sup>59–61</sup> However, with an evaporation time of 10 and 20 s the resulting structure featured vertically aligned cylinders on the top surface with average pore diameters of  $41.2 \pm 7.2$  nm. The same results were obtained for polymers with higher molecular masses, for instance for  $\text{PS}_{74}\text{-}b\text{-PHEMA}_{26}$ <sup>308</sup>, under the same casting conditions and a ternary solvent mixture of THF/DMF/DOX (1:1:1 wt %) as shown in Figure 8. However, pore collapse and transformation from standing to laying cylinders already occurred after evaporation times above 15 s for this high molecular weight BCP.

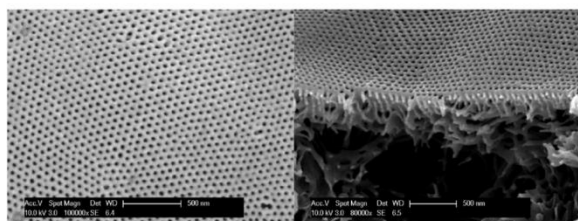


**Figure 8.** SEM images of the surface of casted membranes from block copolymer  $\text{PS}_{74}\text{-}b\text{-PHEMA}_{26}$ <sup>308</sup> with increasing evaporation time prior to immersion in water. The solvent mixture was 1:1:1 wt % for THF/DMF/DOX. Scale bars correspond to 1  $\mu\text{m}$ .

In the case of  $\text{PS}\text{-}b\text{-P4VP}$ -based membranes, the pore order could be increased by the addition of salts as reported for these systems.<sup>33,36–38,58</sup> In the case of copper ions, the pyridine moieties are capable of coordinating to the metal, which results in cross-linking of the P4VP domains.<sup>33</sup> As a result, the stability of the ordered pore network is improved allowing for a longer time frame during membrane-casting. A similar positive effect was found for  $\text{Mg}^{2+}$  ions, but there, complexation with DMF was shown to increase the viscosity of the BCP solution. In



both cases, a higher pore order for the membrane was achieved.<sup>36</sup> Therefore, we used PS<sub>79</sub>-*b*-PHEMA<sub>21</sub><sup>103</sup> in the ternary solvent system THF/DMF/DOX (2:1:1 wt %) and added 0.05 wt % CuCl<sub>2</sub>. Again, the BCP was casted on a porous paper sheet and immersed into water after 20 s of evaporation time. The SEM studies on the topography and cross section are given in Figure 9.



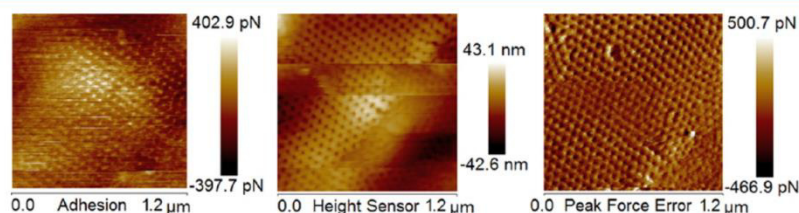
**Figure 9.** SEM images of the surface (left) and cross section (right) for BCP membrane consisting of PS<sub>79</sub>-*b*-PHEMA<sub>21</sub><sup>103</sup> solution-casted from THF/DMF/DOX (2:1:1 wt %) in the presence of CuCl<sub>2</sub> (0.05 wt %). The evaporation time was 20 s prior to immersion into a deionized water bath. The scale bars correspond to 500 nm.

As can be drawn from Figure 9, the pores form a perfect hexagonal lattice featuring an average pore diameter of  $24.7 \pm 2.5$  nm. Furthermore, the cross section revealed the asymmetric structure of the membrane consisting of vertically oriented pores on the top surface of a spongelike substructure. This is of utmost importance for a high water flux as described in the ensuing section. Additionally, the highly ordered pore structure has been proven by peak-force quantitative nanomechanical (QNM) experiments, performed in Milli-Q water (Figure 10). It is worthy to mention that the BCP membranes have been stored in water for at least 2 weeks prior to the QNM measurements (and the water flux measurements, described in the ensuing section). Hence, one can claim that the membranes were in the fully swollen state. Nevertheless, the perfect hexagonal lattice of the membrane was confirmed featuring an average pore diameter of  $22.1 \pm 4.1$  nm, i.e., slightly smaller compared with results obtained by SEM investigations for the same membrane.

**Water Flux Measurements and Postmodification of PHEMA-Containing Block Copolymer Membranes.** In order to show the huge potential of the herein investigated novel block copolymer membranes based on PS-*b*-PHEMA, water flux measurements and postmodification applying sol-gel chemistry protocols were performed. But first, it is expected that the open porous cylinders consisting of PHEMA domains can be used for high water flux membranes. Because of the presence of the polar hydroxyl group, PHEMA is capable of swelling in water, but it is not soluble above a degree of

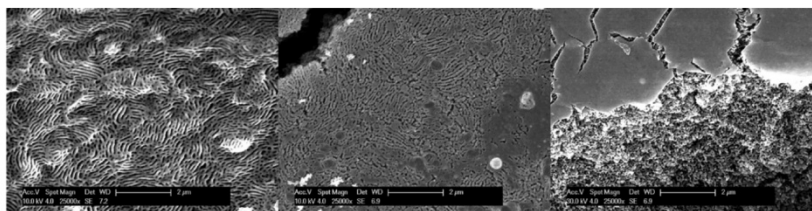
polymerization of DP<sub>n</sub> of 20.<sup>62</sup> For the water flux experiments, a stirred flow cell (Merck Amicon) was used with a piece of the BCP membrane casted from polymers PS<sub>78</sub>-*b*-PHEMA<sub>22</sub><sup>105</sup> and PS<sub>82</sub>-*b*-PHEMA<sub>18</sub><sup>145</sup> on paper substrate (diameter of 2.5 cm; see Experimental Section). The obtained water flux using deionized Millipore water at a constant pressure of 0.5 bar was  $2750 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  for PS<sub>78</sub>-*b*-PHEMA<sub>22</sub><sup>105</sup> and  $2650 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  for membranes obtained from PS<sub>82</sub>-*b*-PHEMA<sub>18</sub><sup>145</sup>. As mentioned above, the membranes were stored for 2 weeks in deionized water in order to achieve the fully swollen state of the membranes. BCP membranes prepared from PS-*b*-P4VP with similar pore diameters feature a starting water flux of around  $2100 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ . However, a significant drop of the water flux to values of  $1500 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  was observed for measurements with pure water.<sup>42</sup> Compared to this, the herein presented BCP membranes revealed an almost constant water flux after the same time. These results prove the feasibility for the herein investigated BCP membranes based on PHEMA for high water flux applications in water.<sup>12</sup>

Within the block copolymer self-assembly strategies, different approaches for the preparation of ceramic materials inclusively nanocomposites or metal foams are known. Excellent reviews and very recent studies within that field are given e.g. by Orilall and Wiesner<sup>4,63</sup> and other authors.<sup>26,64–68</sup> As another focus of the present work, we therefore investigated a first approach for the preparation of isoporous ceramic materials based on the PS-*b*-PHEMA-based membranes. Because of the presence of hydroxyl-rich porous cylindrical domains stemming from the PHEMA segment of the BCP, we investigated the feasibility of those membranes as soft templates. For this purpose, the well investigated sol-gel chemistry was applied. Within this study, the BCP membrane solution cast from PS<sub>79</sub>-*b*-PHEMA<sub>21</sub><sup>103</sup> (THF/DMF/DOX 2:1:1 wt % as solvent mixture, evaporation time of 10 s) was treated with a water-soluble Ti precursor, i.e., titanium(IV) bis(ammonium lactato)dihydroxide (TiBALDH). A piece of the membrane was vertically fixed at a Teflon substrate (see Experimental Section), and the membrane was exposed to the Ti-precursor solution at 70 °C in oven for 3 days. For a proof of principle, a membrane which was solution-casted from PS<sub>79</sub>-*b*-PHEMA<sub>21</sub><sup>103</sup> in the ternary solvent mixture (THF/DMF/DOX 2:1:1 wt %) and with an evaporation time of 10 s was used for titanium modification. Thereby, the water evaporated leaving the Ti-functionalized membrane. Prior to thermal treatment, the modified membrane was rinsed with water and analyzed by SEM and EDS (Figure S2). The results clearly indicated that the porous structure of the BCP membrane was still present while EDS analysis gave signals for titanium proving successful precursor modification of the membrane. Furthermore, the functionalized BCP membrane was thermally treated at 600 °C in nitrogen atmosphere with a heat rate of  $100 \text{ K min}^{-1}$ . At 600 °C the sample was held for 15



**Figure 10.** AFM images of BCP membranes cast from PS<sub>79</sub>-*b*-PHEMA<sub>21</sub><sup>103</sup> solution-casted from THF/DMF/DOX (2:1:1 wt %) in the presence of CuCl<sub>2</sub> (0.05 wt %). The evaporation time was 20 s prior to immersion into a deionized water bath.





**Figure 11.** SEM images of the pristine solution-casted membrane from BCP PS<sub>79</sub>-*b*-PHEMA<sub>21</sub><sup>103</sup> (solvent mixture THF/DMF/DOX 2:1:1 wt %, 10 s evaporation time prior to immersion) and corresponding thermally treated Ti-functionalized membranes: topography (middle) and cross section (right). The scale bars correspond to 2  $\mu\text{m}$ .

min in order to achieve constant weight loss, i.e., full conversion into the ceramic membrane. The corresponding TGA is given as Figure S3. It can be concluded that approximately 40 wt % ceramic yield for the titanium oxide was achieved. Noteworthy, the weight loss of material while keeping the membrane at 600 °C for 15 min was only 0.7 wt %. In other words the conversion into the ceramic was very fast and efficient. The rather high ceramic yield for the titanium-functionalized BCP membrane points toward a significant amount of carbon residue, which stemmed from the PS-PHEMA, the paper substrate, and the titanium precursor. The pristine porous, but in this case nonordered, structure as observed by using SEM is given in Figure 11 (left). The SEM topography and cross section of the thermally treated membrane at 600 °C are additionally shown in Figure 11 (middle, right).

First of all, the pristine porous membrane structure was still present after titanium precursor modification and thermal treatment at 600 °C. Moreover, some areas seemed to be closed which might be a consequence of a too high content of the titanium precursor or insufficient precursor distribution which is typical for the vertical codeposition method.<sup>69–71</sup> However, the cross section of the thermally treated membrane still revealed a porous structure. These findings for convenient sol-gel postmodification of the herein established PHEMA-based membranes will pave the way to a plethora of possible new applications of such type of porous organic/inorganic hybrid membranes comprising catalysis or sensing devices.

## CONCLUSION

Here, we present an efficient route for the preparation of isoporous integral asymmetric membranes composed of the functional block copolymer (BCP) polystyrene-*block*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PS-*b*-PHEMA). The BCPs were synthesized by sequential anionic polymerization of styrene and the trimethylsilyl-protected HEMA monomer yielding BCPs with overall molar masses in the range of 103–308 kg mol<sup>−1</sup> with low polydispersity values ( $\bar{D}$  = 1.02–1.25) and a PHEMA content of 17–25 vol %. The amphiphilic BCP showed uniform micelles in different solvents as well as microphase separation in the bulk state. By taking advantage of the self-assembly and non-solvent-induced phase separation (SNIPS) process, integral asymmetric membranes on porous tailor-made paper substrates were accessible. By varying the parameters for membrane formation, isoporous open structures could be achieved by using ternary solvent mixtures of THF/DMF/DOX, either 1:1:1 or 2:1:1 per weight. The addition of copper(II) chloride as additive to the viscous BCP solution (16 wt %) led to the formation of porous and hexagonally aligned open cylinders after membrane casting and immersion into a water bath. The average diameter of the pores was  $24.7 \pm 2.5$

nm as determined by SEM, while peak-force quantitative nanomechanical (QNM) experiments in deionized water revealed only slightly smaller pores in the fully swollen state of the porous membrane ( $22.1 \pm 4.1$  nm). Because of the presence of a large number of hydroxyl functionalities at the surface of the cylindrical pores, high values for water flux were measured (up to 2750 L m<sup>−2</sup> h<sup>−1</sup> bar<sup>−1</sup>). Further, the PS-*b*-PHEMA-based membranes were subjected to functionalization using sol-gel chemistry. Titanium(IV) bis(ammonium lactato)dihydroxide (TiBALDH) was used as titanium precursor for membrane modification, maintaining the original open porous structure of the soft membrane template after thermal treatment at 600 °C. In this respect, the herein reported membranes offer a promising strategy for the generation of novel nanostructured materials with a remarkably high water flux and soft-templating strategies for the preparation of novel filter materials combining e.g. catalysis and sensing devices.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01803.

Additional data, DSC measurements for block copolymer, SEM images after postmodification, EDS spectrum, and TGA (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail [m.gallei@mc.tu-darmstadt.de](mailto:m.gallei@mc.tu-darmstadt.de) (M.G.).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the “Verband der chemischen Industrie e.V.” (VCI) for ongoing financial support. This work has been supported in the frame of the LOEWE project iNAPO by the Hessen State Ministry of Higher Education, Research and the Arts. This work has been additionally supported in the frame of the Smart Inorganic Polymer EU network (COST CM10302, SIPS). The authors thank Michael Appold for help with TEM sample preparation and measurements, Christian Rüttiger for SEC measurements, and Steffen Vowinkel for TGA. The authors owe Erik Uhlein (Chemistry Department), Dr. Christian Dietz, and Prof. Robert Stark (Center of Smart Interfaces and Materials Science Department) a debt of gratitude for support with AFM measurements.



## REFERENCES

- (1) Lazzari, M.; Liu, G.; Lecommandoux, S. *Block Copolymers in Nanoscience*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- (2) Lazzari, M.; López-Quintela, M. A. Block Copolymers as a Tool for Nanomaterial Fabrication. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1583–1594.
- (3) Kim, H.-C.; Park, S.-M.; Hinsberg, W. D. Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 146–177.
- (4) Orilall, M. C.; Wiesner, U. Block copolymer based composition and morphology control in nanostructured hybrid materials for energy conversion and storage: solar cells, batteries, and fuel cells. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 520–535.
- (5) Hillmyer, M. A. Nanoporous Materials from Block Copolymer Precursors. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *190*, 137–181.
- (6) Lynd, N. A.; Meuler, A. J.; Hillmyer, M. A. Polydispersity and block copolymer self-assembly. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 875–893.
- (7) Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*; Oxford University Press: Oxford, 1998.
- (8) Zhulina, E. B.; Borisov, O. V. Theory of Block Polymer Micelles: Recent Advances and Current Challenges. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4429–4440.
- (9) Mai, Y.; Eisenberg, A. Self-assembly of block copolymers. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5969–5985.
- (10) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block Copolymers-Designer Soft Materials. *Phys. Today* **1999**, *52*, 32.
- (11) Schacher, F. H.; Rupar, P. A.; Manners, I. Functional Block Copolymers: Nanostructured Materials with Emerging Applications. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7898–7921.
- (12) Nunes, S. P. Block Copolymer Membranes for Aqueous Solution Applications. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2905–2916.
- (13) Behzadi, S.; Gallei, M.; Elbert, J.; Appold, M.; Glasser, G.; Landfester, K.; Crespy, D. A triblock terpolymer vs. blends of diblock copolymers for nanocapsules addressed by three independent stimuli. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 3434–3443.
- (14) Zhou, J.; Whittell, G. R.; Manners, I. Metalloblock Copolymers: New Functional Nanomaterials. *Macromolecules* **2014**, *47*, 3529–3543.
- (15) Cabral, H.; Kataoka, K. Multifunctional nanoassemblies of block copolymers for future cancer therapy. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2010**, *11*, 014109.
- (16) Staff, R. H.; Gallei, M.; Landfester, K.; Crespy, D. Hydrophobic Nanocontainers for Stimulus-Selective Release in Aqueous Environments. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4876–4883.
- (17) Schmidt, B. V. K. J.; Elbert, J.; Barner-Kowollik, C.; Gallei, M. Individually Addressable Thermo- and Redox-Responsive Block Copolymers by Combining Anionic Polymerization and RAFT Protocols. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 708–714.
- (18) Ahn, H.; Park, S.; Kim, S.-W.; Yoo, P. J.; Ryu, D. Y.; Russell, T. P. Nanoporous Block Copolymer Membranes for Ultrafiltration: A Simple Approach to Size Tunability. *ACS Nano* **2014**, *8*, 11745–11752.
- (19) Rüttiger, C.; Pfeifer, V.; Rittscher, V.; Stock, D.; Scheid, D.; Vowinkel, S.; Roth, F.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Elbert, J.; Ionescu, E.; Gallei, M. One for all: cobalt-containing polymethacrylates for magnetic ceramics, block copolymerization, unexpected electrochemistry, and stimuli-responsiveness. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1129–1137.
- (20) Schmidt, B. V. K. J.; Elbert, J.; Scheid, D.; Hawker, C. J.; Klinger, D.; Gallei, M. Metallopolymer-Based Shape Anisotropic Nanoparticles. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 731–735.
- (21) Morsbach, J.; Elbert, J.; Rüttiger, C.; Winzen, S.; Frey, H.; Gallei, M. Polyvinylferrocene-Based Amphiphilic Block Copolymers Featuring Functional Junction Points for Cross-Linked Micelles. *Macromolecules* **2016**, *49*, 3406–3414.
- (22) Rüttiger, C.; Appold, M.; Didzoleit, H.; Eils, A.; Dietz, C.; Stark, R. W.; Stühn, B.; Gallei, M. Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers. *Macromolecules* **2016**, *49*, 3415–3426.
- (23) Upadhyaya, L.; Semsarilar, M.; Nehache, S.; Deratani, A.; Quemener, D. Filtration membranes from self-assembled block copolymers – a review on recent progress. *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* **2015**, *224*, 1883–1897.
- (24) Gu, Y.; Wiesner, U. Tailoring Pore Size of Graded Mesoporous Block Copolymer Membranes: Moving from Ultrafiltration toward Nanofiltration. *Macromolecules* **2015**, *48*, 6153–6159.
- (25) Zhang, Y.; Sargent, J. L.; Boudouris, B. W.; Phillip, W. A. Nanoporous membranes generated from self-assembled block polymer precursors: Quo Vadis? *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41683.
- (26) She, M.-S.; Lo, T.-Y.; Hsueh, H.-Y.; Ho, R.-M. Nanostructured thin films of degradable block copolymers and their applications. *NPG Asia Mater.* **2013**, *5*, e42.
- (27) Guo, L.; Wang, Y. Monolithic Membranes with Designable Pore Geometries and Sizes via Retarded Evaporation of Block Copolymer Supramolecules. *Macromolecules* **2015**, *48*, 8471–8479.
- (28) Jackson, E. A.; Hillmyer, M. A. Nanoporous Membranes Derived from Block Copolymers: From Drug Delivery to Water Filtration. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3548–3553.
- (29) Schacher, F.; Ulbricht, M.; Müller, A. H. E. Self-Supporting, Double Stimuli-Responsive Porous Membranes From Polystyrene-block-poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) Diblock Copolymers. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1040–1045.
- (30) Hörenz, C.; Pietsch, C.; Goldmann, A. S.; Barner-Kowollik, C.; Schacher, F. H. Phase Inversion Membranes from Amphiphilic Diblock Terpolymers. *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2*, 1500042.
- (31) Nunes, S. P.; Peinemann, K. V. *Membrane Technology in the Chemical Industry*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006.
- (32) Peinemann, K. V.; Abetz, V.; Simon, P. F. W. Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 992–996.
- (33) Stegelmeier, C.; Exner, A.; Hauschild, S.; Filiz, V.; Perlich, J.; Roth, S. V.; Abetz, V.; Förster, S. Evaporation-Induced Block Copolymer Self-Assembly into Membranes Studied by in Situ Synchrotron SAXS. *Macromolecules* **2015**, *48*, 1524–1530.
- (34) Hahn, J.; Clodt, J. I.; Abetz, V.; Filiz, V.; Abetz, V. Thin isoporous block copolymer membranes - it is all about the process. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 21130–21137.
- (35) Rangou, S.; Buhr, K.; Filiz, V.; Clodt, J. I.; Lademann, B.; Hahn, J.; Jung, A.; Abetz, V. Self-organized isoporous membranes with tailored pore sizes. *J. Membr. Sci.* **2014**, *451*, 266–275.
- (36) Gallei, M.; Rangou, S.; Filiz, V.; Buhr, K.; Bolmer, S.; Abetz, V. The Influence of Magnesium Acetate on the Structure Formation of Polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine)-Based Integral-Asymmetric Membranes. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1037–1046.
- (37) Nunes, S. P.; Sougrat, R.; Hooghan, B.; Anjum, D. H.; Behzad, A. R.; Zhao, L.; Pradeep, N.; Pinnau, I.; Vainio, U.; Peinemann, K.-V. Ultraporous Films with Uniform Nanochannels by Block Copolymer Micelles Assembly. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8079–8085.
- (38) Villalobos, L. F.; Karunakaran, M.; Peinemann, K. V. Complexation-induced phase separation: preparation of composite membranes with a nanometer-thin dense skin loaded with metal ions. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3166–3171.
- (39) Qiu, X.; Yu, H.; Karunakaran, M.; Pradeep, N.; Nunes, S. P.; Peinemann, K.-V. Selective Separation of Similarly Sized Proteins with Tunable Nanoporous Block Copolymer Membranes. *ACS Nano* **2013**, *7*, 768–776.
- (40) Nunes, S. P.; Behzad, A. R.; Hooghan, B.; Sougrat, R.; Karunakaran, M.; Pradeep, N.; Vainio, U.; Peinemann, K. V. Switchable pH-Responsive Polymeric Membranes Prepared via Block Copolymer Micelle Assembly. *ACS Nano* **2011**, *5*, 3516–3522.
- (41) Clodt, J. I.; Filiz, V.; Rangou, S.; Buhr, K.; Abetz, C.; Höche, D.; Hahn, J.; Jung, A.; Abetz, V. Double Stimuli-Responsive Isoporous Membranes via Post-Modification of pH-Sensitive Self-Assembled Diblock Copolymer Membranes. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 731–738.
- (42) Keskin, D.; Clodt, J. I.; Hahn, J.; Abetz, V.; Filiz, V. Postmodification of PS-*b*-P4VP diblock copolymer membranes by ARGET ATRP. *Langmuir* **2014**, *30*, 8907–14.

- (43) Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Mays, J. Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1068–1132.
- (44) Neugebauer, D. Two decades of molecular brushes by ATRP. *Polymer* **2015**, *72*, 413–421.
- (45) Siegwart, D. J.; Oh, J. K.; Matyjaszewski, K. ATRP in the design of functional materials for biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 18–37.
- (46) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.
- (47) Dukes, D.; Li, Y.; Lewis, S.; Benicewicz, B.; Schädler, L.; Kumar, S. K. Conformational Transitions of Spherical Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, and Theory. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1564–1570.
- (48) Goodwin, A.; Kang, N.-G.; Mays, J. W. *Graft and Comblike Polymers*; Springer: Heidelberg, Germany, 2015.
- (49) Pittenger, B.; Erina, N.; Chanmin, S. Quantitative mechanical mapping at nanoscale with peak force QNM. Bruker Application Note 2009, #128.
- (50) Butt, H. J.; Jaschke, M. Calculation of thermal noise in atomic force microscopy. *Nanotechnology* **1995**, *6*, 1–7.
- (51) Hirao, A.; Kato, H.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S. Polymerization of Monomers Containing Functional Groups Protected by Trialkylsilyl Groups. 5. Synthesis of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) with a Narrow Molecular Weight Distribution by means of Anionic Living Polymerization. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1294–1299.
- (52) Judt, M. Vor- und Nachteile der sauren bzw. neutral bis schwach alkalischen Papierherstellung. *Wochenblatt für Papierfabrikation* **1976**, *104*, 211–212.
- (53) Hoffmann, J. *Handbook of Paper and Board*; Wiley-VCH GmbH & Co KGaA: Weinheim, Germany, 2013; Vol. 1.
- (54) Mori, H.; Wakisaka, O.; Hirao, A.; Nakahama, S. Protection and polymerization of functional monomers, Synthesis of well-defined poly(2-hydroxyethyl methacrylate) by means of anionic living polymerization of protected monomers. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 3213–3224.
- (55) Fernández-García, M.; Torrado, M. F.; Martínez, G.; Sánchez-Chaves, M.; Madruga, E. L. Free radical copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate with butyl methacrylate: determination of monomer reactivity ratios and glass transition temperatures. *Polymer* **2000**, *41*, 8001–8008.
- (56) Kim, W. G.; Jeon, S. I.; Jhon, M. S. Conformational Properties of Isotactic Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) in the Mixed Water-Alcohol Solvents. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 467–474.
- (57) Di Marco, G.; Lanza, M.; Pieruccini, M. Dynamical mechanical measurements in dry PHEMA and its hydrogels. *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis., D* **1994**, *16*, 849–854.
- (58) Nunes, S. P.; Karunakaran, M.; Pradeep, N.; Behzad, A. R.; Hooghan, B.; Sougrat, R.; He, H.; Peinemann, K. V. From micelle supramolecular assemblies in selective solvents to isoporous membranes. *Langmuir* **2011**, *27*, 10184–90.
- (59) Phillip, W. A.; O'Neill, B.; Rodwogin, M.; Hillmyer, M. A.; Cussler, E. L. Self-assembled block copolymer thin films as water filtration membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 847.
- (60) Olson, D. A.; Chen, L.; Hillmyer, M. A. Templating Nanoporous Polymers with Ordered Block Copolymers. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 869–890.
- (61) Rzaev, J.; Hillmyer, M. A. Nanochannel Array Plastics with Tailored Surface Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13373–13379.
- (62) Weaver, J. V. M.; Bannister, I.; Robinson, K. L.; Bories-Azeau, X.; Armes, S. P.; Smallridge, M.; McKenna, P. Stimulus-Responsive Water-Soluble Polymers Based on 2-Hydroxyethyl Methacrylate. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2395–2403.
- (63) Gu, Y.; Werner, J. G.; Dorin, R. M.; Robbins, S. W.; Wiesner, U. Graded porous inorganic materials derived from self-assembled block copolymer templates. *Nanoscale* **2015**, *7* (13), 5826–34.
- (64) Ren, Y.; Ma, Z.; Bruce, P. G. Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4909–4927.
- (65) Innocenzi, P.; Malfatti, L. Mesoporous thin films: properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4198–4216.
- (66) Petkovich, N. D.; Stein, A. Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3721–3739.
- (67) Rawolle, M.; Niedermeier, M. A.; Kaune, G.; Perlich, J.; Lellig, P.; Memesa, M.; Cheng, Y. J.; Gutmann, J. S.; Müller-Buschbaum, P. Fabrication and characterization of nanostructured titania films with integrated function from inorganic-organic hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5131–5142.
- (68) Wang, Y.; He, C.; Xing, W.; Li, F.; Tong, L.; Chen, Z.; Liao, X.; Steinhart, M. Nanoporous metal membranes with bicontinuous morphology from recyclable block-copolymer templates. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (18), 2068–72.
- (69) Scheid, D.; Stock, D.; Winter, T.; Gutmann, T.; Dietz, C.; Gallei, M. The pivotal step of nanoparticle functionalization for the preparation of functional and magnetic hybrid opal films. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2187–2196.
- (70) Schäfer, C. G.; Vowinkel, S.; Hellmann, G. P.; Herdt, T.; Contiu, C.; Schneider, J. J.; Gallei, M. A polymer based and template-directed approach towards functional multidimensional microstructured organic/inorganic hybrid materials. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7960–7975.
- (71) Vasquez, Y.; Kolle, M.; Mishchenko, L.; Hatton, B. D.; Aizenberg, J. Three-Phase Co-assembly: In Situ Incorporation of Nanoparticles into Tunable, Highly Ordered, Porous Silica Films. *ACS Photonics* **2014**, *1*, 53–60.



## 4.2. Ferrocen-modifizierte Blockcopolymere für die Herstellung von smarten, porösen Membranen

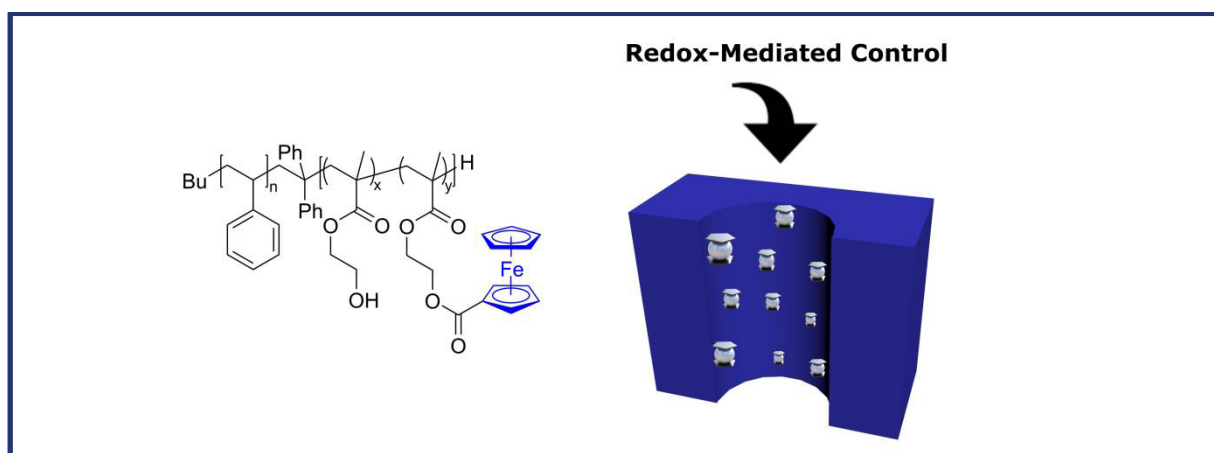
Eine besonders attraktive Klasse an Polymeren stellen die sogenannten Stimulus-responsiven Polymere dar.<sup>[88, 287-289]</sup> Infolge einer Veränderung in den äußeren Bedingungen, wie dem pH-Wert, der Temperatur oder dem elektrischen/magnetischen Feld, werden die mikro- und makroskopischen Eigenschaften des Polymers, unter anderem die Kettenkonformation, das Quellverhalten, die Ladungsdichte und/oder die Löslichkeit, maßgeblich beeinflusst.<sup>[19, 88, 307]</sup> Der Einsatz solcher Polymere als Membranmaterial hat eine enorme Aufmerksamkeit erlangt, da die Kontrolle über die Permeabilität, die Selektivität und das Absorptionsverhalten gezielt gesteuert werden kann.<sup>[306-308]</sup> Dies konnte insbesondere für, über den SNIPS-Prozess hergestellte, thermoresponsive und pH-sensitive Membranen durch reversibel schaltbare Porendurchmesser und Oberflächeneigenschaften gezeigt werden.<sup>[312, 314, 347]</sup> Demgegenüber wurden redoxresponsive Polymere, welche durch die Zugabe eines Oxidations-/Reduktionsmittels oder durch das Anlegen einer elektrischen Spannung gesteuert werden können, deutlich weniger untersucht. Dabei hat vor allem das reversibel schaltbare Redoxpaar des hydrophoben Ferrocens und hydrophilen Ferrocenium-Ions große Beachtung gefunden.<sup>[111, 317-321]</sup>

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Funktionalisierung des amphiphilen Blockcopolymers Polystyrol-*block*-Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PS-*b*-PHEMA) mit Ferrocensäure und der Herstellung von redoxresponsiven Membranen über den SNIPS-Prozess dargelegt. Die Funktionalisierung der (nukleophilen) Hydroxylgruppen im PHEMA-Segment konnte durch Aktivierung der Säuregruppe der Ferrocensäure mithilfe von Oxalylchlorid erfolgreich durchgeführt werden. Dabei wurde keine vollständige Funktionalisierung angestrebt, um die Hydrophilie des Blocksegments und damit die Befähigung zur Mikrophasenseparation nicht zu stark zu verringern. Die modifizierten Polymere wurden mit polymeranalytischen Methoden ausgiebig charakterisiert.

Die erstmalige Herstellung von porösen und Ferrocen-haltigen Membranen über den SNIPS-Prozess konnte durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) nachgewiesen werden. Die redoxresponsiven Eigenschaften der Membranen wurden durch cyclovoltammetrische (CV) und Kontaktwinkelmessungen belegt. Das Potential der Membranen konnte durch die selektive Schaltung des Wasserflusses über den Oxidationszustand des Ferrocens demonstriert werden. Nach der Oxidation tragen die Ferrocenbausteine eine positive Ladung, woraufhin die Polymerkette in eine gestreckte Konformation übergeht. Die gemessene Abnahme des Durchflusses von über 90 % kann folglich durch die Verringerung des Porendurchmessers erklärt werden.



Somit konnten durch diese Arbeit erstmals redoxresponsive Blockcopolymere über den SNIPS-Prozess zu porösen Membranen verarbeitet werden. Die Leistungsfähigkeit der Membranen konnte durch den redoxschaltbaren Wasserfluss verdeutlicht werden.



**Abbildung 36:** *Table of Content* Grafik zu „Ferrocen-modifizierte Blockcopolymere für die Herstellung von smarten, porösen Membranen“. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[348]</sup>. Copyright © 2017, MDPI.


Die Ergebnisse dieses Abschnitts sind in POLYMERS veröffentlicht:

S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei, „Ferrocene-Modified Block Copolymers for the Preparation of Smart Porous Membranes“, *Polymers*, **2017**, 9 (10), 491.  
(Special Issue: Polymers and Block Copolymers at Interfaces and Surfaces)

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber im elektronischen Material (DOI: 10.3390/polym9100491) verfügbar.

Publiziert vom MDPI (Multidisciplinary Digital Publishing Institute) unter der Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) Licence.

# Ferrocene-Modified Block Copolymers for the Preparation of Smart Porous Membranes

Sebastian Schöttner, Rimjhim Hossain, Christian Rüttiger and Markus Gallei \* 

Ernst-Berl Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany; s.schoettner@mc.tu-darmstadt.de (S.S.); rimjhimhossain@yahoo.de (R.H.); c.ruettiger@mc.tu-darmstadt.de (C.R.)

\* Correspondence: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de; Tel.: +49-(0)6151-1621583

Received: 24 September 2017; Accepted: 5 October 2017; Published: 8 October 2017

**Abstract:** The design of artificially generated channels featuring distinct remote-switchable functionalities is of critical importance for separation, transport control, and water filtration applications. Here, we focus on the preparation of block copolymers (BCPs) consisting of polystyrene-*block*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PS-*b*-PHEMA) having molar masses in the range of 91 to 124 kg mol<sup>−1</sup> with a PHEMA content of 13 to 21 mol %. The BCPs can be conveniently functionalized with redox-active ferrocene moieties by a postmodification protocol for the hydrophilic PHEMA segments. Up to 66 mol % of the hydroxyl functionalities can be efficiently modified with the reversibly redox-responsive units. For the first time, the ferrocene-containing BCPs are shown to form nanoporous integral asymmetric membranes by self-assembly and application of the non-solvent-induced phase separation (SNIPS) process. Open porous structures are evidenced by scanning electron microscopy (SEM) and water flux measurements, while efficient redox-switching capabilities are investigated after chemical oxidation of the ferrocene moieties. As a result, the porous membranes reveal a tremendously increased polarity after oxidation as reflected by contact angle measurements. Additionally, the initial water flux of the ferrocene-containing membranes decreased after oxidizing the ferrocene moieties because of oxidation-induced pore swelling of the membrane.

**Keywords:** block copolymers; metallopolymers; self-assembly; postmodification; membranes; stimuli-responsive polymers; phase inversion

## 1. Introduction

Stimuli-responsive membranes attract enormous attention because of their excellent control over permeability, selectivity, and absorption capabilities stimulated by external triggers [1–4]. The elaborated design of synthetic channels resulting in transport control is of critical importance for instance in separation and filtration applications. In general, stimuli-responsive polymer materials attracted enormous attention for a range of recent polymer-based applications [5–7]. This type of polymers feature certain chemical functionalities, which can be addressed by external triggers such as the presence of solvent, change of temperature, variation of pH, by light, redox reagents, or electrical or magnetic fields [8–11]. Especially thermo-responsive membranes were shown to reversibly switch their pore diameter and surface properties, and therefore, controlling the selectivity of the membrane [4,12–16]. In general, among the broad variety of stimuli-responsive mechanisms, redox reactions induced by the addition of oxidation or reducing agents or by applying electrical potentials are much less investigated. In the recent past, the ferrocene/ferrocenium redox couple in metallopolymers has attracted significant interest due to the unique capability of (electro)chemical switching between hydrophobic ferrocene and comparably hydrophilic ferrocenium moieties [17–24]. In the field of (nano)porous structures, ionic permeation across smart membranes have been modulated

by introducing redox-active moieties or polymers at the inner pore walls of the membrane [25–28]. Elbert et al. reported on the modification of mesoporous silica membranes with redox-responsive ferrocene-containing polymers by a grafting to and a grafting from approach [29]. Within this approach, successful redox-mediated ion permselectivity in mesoporous membranes was shown. As another example, Vancso et al. took advantage of redox-switchable poly(ferrocenylsilanes) (PFS) in polyelectrolyte multilayer capsules for changing the permeability [30]. In general, one major drawback of the porous membrane postmodification route is the subsequent (at least one) synthetic step for introducing the redox-active moieties. Moreover, if redox-active monomers were used for in-situ pore modification by polymerization, determination of constitution and molar mass of the immobilized polymers is coming with issues because of the low amount of attached polymer and possible undesirable side reactions during the postmodification. This may further influence the membrane performance. Therefore, the one-step preparation of porous membrane formation based on well-defined and tailored redox-responsive polymers would be advantageous. An elegant approach was reported by the Vancso group [31]: a porous polyelectrolyte membrane from PFS-based poly(ionic liquid)s and poly(acrylic acid) could be prepared. The stimuli-responsive characteristics were shown and the membrane was capable of reversibly changing the pore size after exposure to redox stimulation [31,32]. In general, for industrially relevant applications as asymmetric copolymer membranes the so-called self-assembly and non-solvent induced phase separation (SNIPS) process is of utmost importance [33]. Thereby, a concentrated polymer solution is cast on a macroporous support and immersed in a non-solvent bath. The solvent-non-solvent exchange leads to phase separation forming a selective layer on the top of the polymer film. In the last decade, functional block copolymer filtration membranes attracted enormous attention because of their isoporous surface structure and capability for responsiveness stimulated by external triggers [34–41]. The most prominent and first block copolymer in this field is polystyrene-*block*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP), which revealed tremendous potential for water purification and separation processes [42–46]. Quite recently, we reported on the preparation of the amphiphilic block copolymer polystyrene-*block*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PS-*b*-PHEMA) for the formation of integral asymmetric porous membranes featuring a high water flux [47]. Moreover, because of the hydroxyl-groups of the inner pore walls, sol-gel chemistry could be applied for converting these membranes into porous TiO<sub>2</sub> while maintaining the pristine membrane structure.

Within the present study, PS-*b*-PHEMA block copolymers are modified with different amounts of ferrocene acid chloride, enabled by the well-established chemistry of the hydroxyl-groups of the PHEMA block segment. Structural and thermal characterization of the functionalized diblock copolymers is carried out involving NMR analysis, size exclusion chromatography (SEC), and differential scanning calorimetry (DSC). For the first time, the redox-active amphiphilic polymers are subjected to the SNIPS process for membrane formation. The novel integral asymmetric redox membranes are investigated with respect to structure formation, redox-switching capabilities, and water flux measurements.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Instrumentation

Standard SEC was performed with a system composed of a 1260 IsoPump-G1310B (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), a 1260 VW-detector-G1314F at 254 nm (Agilent Technologies) and a 1260 RI-detector-G1362A at 30 or 50 °C (Agilent Technologies), with THF (1 mg/mL) or DMF/LiCl (3 mg/mL) as mobile phase (flow rate 1 mL·min<sup>−1</sup>) on a SDV column set from PSS (from Polymer Standard Service, Mainz, Germany) (SDV 10<sup>3</sup>, SDV 10<sup>5</sup>, SDV 10<sup>6</sup>) or GRAM column set from PSS (GRAM 30, GRAM 1000, GRAM 1000). Calibration was carried out using PS (from Polymer Standard Service, Mainz, Germany) or PMMA standards. For data acquisition and evaluation, PSS WinGPC® UniChrom 8.2 was used (from Polymer Standard Service, Mainz, Germany). NMR spectra were



recorded with a Bruker DRX 500 NMR or with a Bruker DRX 300 spectrometer (Billerica, MA, USA) working at 500 or 300 MHz ( $^1\text{H}$  NMR). NMR chemical shifts are referenced relative to tetramethylsilane or the used solvent. For determining the thermal properties of the materials, TGA was applied using a Mettler Toledo TGA 2 (Columbus, OH, USA) with a heating rate of  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  in the range of 30 to  $600\text{ }^\circ\text{C}$  in nitrogen atmosphere. Differential scanning calorimeter (DSC) was performed with a Mettler Toledo DSC-1 with a heating rate of  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  in a nitrogen atmosphere. Cyclic voltammetry (CV) measurements were carried out with a multipotentiostat VMP2 (Princeton Applied Research, Ametek, Oak Ridge, TN, USA) using EC-lab V10.12 software to collect the data. All measurements were carried out using an Ag/AgCl reference electrode, a Pt counter electrode, and a glassy carbon working electrode. The scan rate was  $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  in a range of  $-0.3$  to  $0.8\text{ V}$  for oxidation and reduction experiments. A 50 mL five-necked round-bottom flask was used as measurement cell with a tetrabutylammonium tetrafluoroborate ( $\text{TBABF}_4$ ) solution in degassed acetonitrile ( $0.1\text{ M}$ ) as electrolyte and ferrocene as calibration. For Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) a FEI/Philips XL30 FEG (Philips, Amsterdam, The Netherlands) with accelerating voltages between 5 and 30 kV was used. The SEM samples were coated with gold for 100 s at 30 mA using a Quorum Q300T D sputter coater (Lewes, UK). Transmission electron microscopy (TEM) experiments were carried out on a Zeiss EM 10 (Oberkochen, Germany) electron microscope operating at 60 kV. All shown images were recorded with a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle TRS, Moorenweis, Germany) in bright field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP software from TRS (Tröndle TRS, Moorenweis, Germany). The contact angle (CA) was measured using the sessile-drop method with a Contact Angle System Data Physics OCA 15 EC using  $2\text{ }\mu\text{L}$  droplets of deionized water. The measurements were conducted in a controlled climatic chamber at  $T = 23\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  and a relative humidity of 40%. CAs were determined geometrically using the SCA20 software (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Germany) by aligning a tangent from the surficial contact point along the droplets surface in the droplet profile. Water flux measurements were performed using a Merck Amicon stirred cell (Model 8010, 10 mL, Merck, Darmstadt, Germany) at a constant pressure of 1.0 bar using Millipore water (conductivity:  $0.054\text{ mS}$ ). The cell featured a filtration area of  $4.1\text{ cm}^2$ , and the membrane diameter was  $2.5\text{ cm}$ .

## 2.2. Materials

All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar (Haverhill, MA, USA), Sigma-Aldrich (St. Louis, MA, USA), Fisher Scientific (Hampton, NH, USA), and ABCR (Karlsruhe, Germany) and used as received unless otherwise described. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH (Kastellaun, Germany) or Sigma-Aldrich. Tetrahydrofuran (THF) was distilled from sodium/benzophenone under reduced pressure (cryo-transfer) prior to the addition of 1,1-diphenylethylene (DPE) and *n*-butyllithium (*n*-BuLi) followed by a second cryo-transfer. Prior to use for the anionic polymerization, the monomers styrene and 2-(Trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate (HEMA-TMS) were distilled over calcium hydride ( $\text{CaH}_2$ ) and trioctylaluminum (25 wt % solution in hexane) and stored in a glovebox at  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ . Lithium chloride (LiCl) was suspended in freshly distilled THF and treated with *sec*-butyllithium (*s*-BuLi). Then, THF was removed in vacuo, and the dried LiCl was stored in a glovebox. All syntheses were carried out under an atmosphere of nitrogen using Schlenk techniques or a glovebox equipped with a Coldwell apparatus. For the synthesized and discussed block copolymers, the subscripts denote the weight fractions in percentage and the superscript the corresponding molecular weight of the block copolymer in  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 2.3. Block Copolymer Synthesis

As previously reported [47], in a typical sequential anionic polymerization for the formation of PS-*b*-PHEMA the required amount of styrene was dissolved in THF in an ampule equipped with a stirring bar at  $-72\text{ }^\circ\text{C}$  followed by quick addition of *s*-Buli ( $1.4\text{ M}$  solution in hexane). The solution was stirred for 2 h to ensure complete conversion of styrene. A sample of the yellowish solution was

taken and treated with degassed methanol for size-exclusion chromatography (SEC) measurements. 2 eq. of DPE were added and the immediately deep red solution was stirred for additional 30 min. Prechilled HEMA-TMS, which was diluted with THF, was added to the ampule containing the endcapped PS macro anions. The reaction immediately turned colorless. After 2 h of reaction time, the polymerization was terminated by the addition of degassed methanol. For hydroxyl-group deprotection of PHEMA-TMS, concentrated hydrochloric acid was added to the ampule, followed by stirring at room temperature for 2 h. The deprotected block copolymer was precipitated in water, filtrated and dried in vacuo. SEC measurements were carried out using DMF/LiCl as eluent and NMR analysis was carried out using pyridine- $d_5$  as solvent.

#### 2.4. Block Copolymer Modification with Ferrocene Acid

The ferrocene carboxylic acid was synthesized as reported elsewhere [48,49]. In a slightly modified protocol, 40  $\mu$ L (0.52 mmol; 4 eq.) oxalyl chloride was added to 30 mg (0.13 mmol; 1 eq.) ferrocenic acid in 5 mL dry dichloromethane (DCM) and one drop dimethylformamide (DMF) as catalyst under argon atmosphere at 0 °C. The solution turned deep red and was stirred at room temperature for 1 h. The solvent and excess of oxalyl chloride was removed under reduced pressure and the red residue was diluted in hexane. After filtrating the unreacted ferrocene carboxylic acid, the hexane was removed under vacuum and the red residue was dissolved in dry DCM. The purified ferrocenoyl chloride solution was added slowly to a solution of 200 mg PS-*b*-PHEMA (0.27 mmol with respect to available OH groups in the corresponding block copolymer; 2 eq.) in 8 mL dry pyridine at 0 °C. The solution turned orange and was stirred at 0 °C for 3 h. The polymer was precipitated in methanol and dried under reduced pressure. 201 mg (78%) of an orange/brownish powder was obtained. The polymer was characterized using NMR and SEC measurements. The  $M_n$  of the final block copolymer was calculated using SEC of the first block segment and the composition of the block copolymer determined by NMR spectroscopy.

#### 2.5. Membrane Formation with Ferrocene-Functionalized Block Copolymers

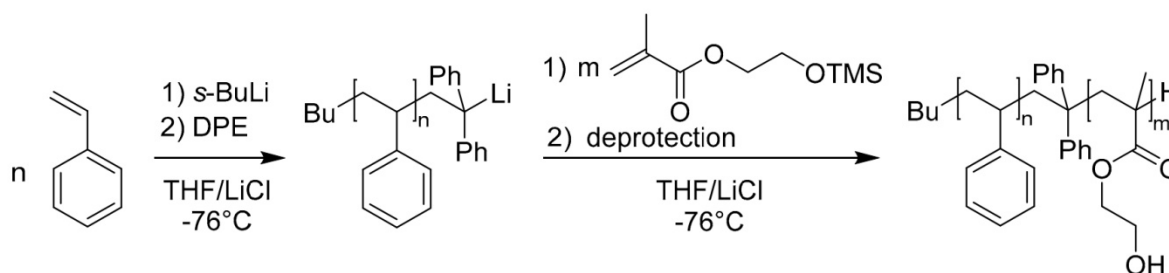
300 mg block copolymer (200 mg PS-*b*-PHEMA and 100 mg ferrocene-functionalized block copolymer) and 2 mg CuCl<sub>2</sub> (0.1 wt %) were dissolved in a mixture of THF, DMF and dioxane (DOX) (788/394/394 mg i.e., 2:1:1 wt %) resulting in a yellowish 16 wt % casting solution. The solution was casted on a THF-soaked non-woven polymer support with a doctor blade featuring a blade gap of 200  $\mu$ m. After a certain evaporation time—typically between 10 s and 30 s—the polymer film was immersed into deionized water at room temperature. The polymer films were stored in deionized water prior to use for characterization by microscopy, cyclic voltammetry, or for water flux measurements. For SEM measurements, a small sample of the dried membrane was taken, which was dried at room temperature, followed by additional drying at 40 °C under reduced pressure.

### 3. Results

#### 3.1. Polymer Synthesis and Characterization

The amphiphilic block copolymers polystyrene-*block*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PS-*b*-PHEMA) were synthesized by sequential anionic polymerization of styrene and trimethylsilyl-protected HEMA (HEMA-TMS) as described previously [47]. The deprotection of the PHEMA-TMS was achieved by the addition of HCl to the block copolymer/THF solution (see Experimental Section). The synthetic route leading to PS-*b*-PHEMA is depicted in Figure 1.





**Figure 1.** Sequential anionic polymerization of styrene and trimethylsilyl-protected 2-hydroxyethyl methacrylate leading to polystyrene-*block*-poly(2-hydroxyethylmethacrylate) (PS-*b*-PHEMA) block copolymers.

The molar masses of the corresponding PS block segment were analyzed by SEC measurements in THF calibrated with PS as standards. The molar mass of the corresponding PS-*b*-PHEMA block copolymers was calculated based on the SEC results of the first block segment followed by calculations based on the content derived by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy measurements. The dispersity index,  $\bar{D}$ , of the block copolymers was determined by SEC measurements in DMF/LiCl calibrated with PMMA as standards. The characteristics as determined by SEC and  $^1\text{H}$  NMR measurements of the investigated block copolymers are compiled in Table 1. An exemplary molecular weight distribution measured in DMF/LiCl and corresponding  $^1\text{H}$  NMR spectrum is shown in the Supporting Information (Figure S1, Supplementary Materials). It should be mentioned that the obtained molar masses by SEC in DMF/LiCl differ from the calculated molar masses compiled in Table 1. The functionalized polymer could not be measured by SEC in THF due to solubility issues. For denotation of the block copolymers—as for instance  $\text{PS}_{75}\text{-}b\text{-PHEMA}_{25}^{80}$ —the subscripts refer to the weight fraction of the corresponding block segment and the superscript refers to the total molecular weight in  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Table 1.** Characterization of synthesized block copolymers PS-*b*-PHEMA obtained by SEC measurements and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

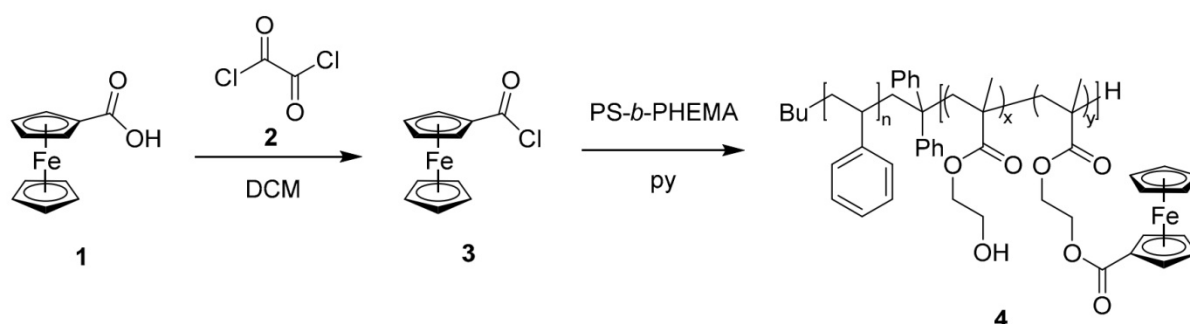
Block Copolymer	$M_n^a$	$\bar{D}^b$	$x_{\text{HEMA}}^c$
$\text{PS}_{75}\text{-}b\text{-PHEMA}_{25}^{80}$	80	1.14	21.3
$\text{PS}_{84}\text{-}b\text{-PHEMA}_{16}^{100}$	100	1.07	13.0
$\text{PS}_{82}\text{-}b\text{-PHEMA}_{18}^{106}$	106	1.12	14.9
$\text{PS}_{82}\text{-}b\text{-PHEMA}_{18}^{110}$	110	1.18	14.5
$\text{PS}_{75}\text{-}b\text{-PHEMA}_{25}^{112}$	112	1.11	20.6

<sup>a</sup> Molar masses in  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  calculated by SEC analysis of the PS segment (PS standards, Tetrahydrofuran (THF) and  $^1\text{H}$  NMR data of the block copolymer; <sup>b</sup>  $\bar{D}$  values correspond to the SEC analysis of the block copolymers in DMF/LiCl; <sup>c</sup> Content of HEMA determined by  $^1\text{H}$  NMR.

Block copolymers were successfully synthesized with molecular weights of up to  $112\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  and a PHEMA content between 13.0 and 21.3 mol %. The low values for the dispersity index,  $\bar{D}$ , indicate the excellent control over the anionic polymerization protocol. The thermal properties of PS-*b*-PHEMA were investigated by performing DSC measurements (Figure S3, Supplementary Material). The typical transition temperatures for PS is  $107^\circ\text{C}$  [50] and for PHEMA  $124^\circ\text{C}$ , respectively. The high number of hydroxyl-groups in the synthesized block copolymer can be exploited for further functionalization strategies in order to achieve new functional moieties as part of the block copolymer architecture. This opens the path for a lot of functionalization opportunities to tailor the properties of the PS-*b*-PHEMA block copolymers, which will be described in the ensuing section.

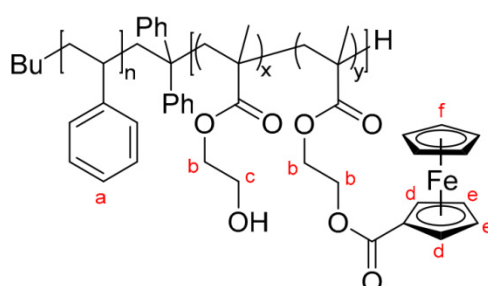
### 3.2. Functionalization of PHEMA-Containing Block Copolymers with Redox-Responsive Moieties

The hydroxyl-groups of the amphiphilic block copolymer PS-*b*-PHEMA were exploited for functionalization with the redox-responsive ferrocene carboxylic acid. The postmodification route for the herein investigated block copolymers was based on an established protocol by Zhu et al. for OH groups in a one-pot synthesis [51]. The chemical strategy for postmodification is shown in Figure 2. For this purpose, the ferrocene carboxylic acid **1** was activated using oxalyl chloride **2** and the reaction was performed in DCM and pyridine. This led to the highly reactive ferrocene carbonyl chloride **3**. The nucleophilic hydroxyl groups readily react with the ferrocene acid chloride leading to PS-*b*-(PHEMA-*co*-PFcMA) **4**. After functionalization the second block segment consists statistically of PHEMA and PFcMA.

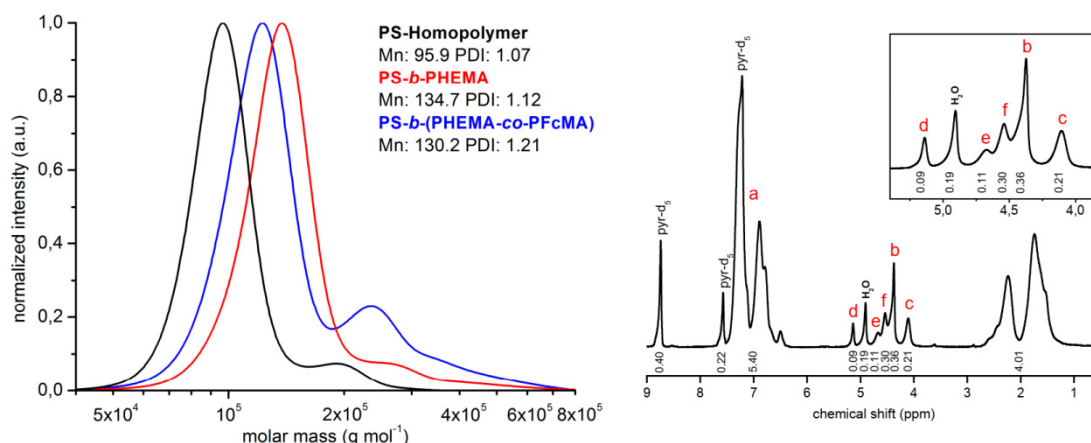


**Figure 2.** One pot synthesis of the functionalization of PS-*b*-PHEMA with oxalyl chloride **2** activated ferrocene carboxylic acid **1** leading to the novel block copolymer PS-*b*-(PHEMA-*co*-PFcMA) **4**.

Analysis of the obtained functional block copolymers were carried out by SEC in DMF/LiCl and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in pyridine- $d_5$ . An exemplary molecular weight distribution measured in DMF/LiCl of the ferrocene-functionalized block copolymer  $\text{PS}_{60}\text{-}b\text{-(PHEMA}_{13}\text{-}co\text{-PFcMA}_{27})^{123}$  and the corresponding  $^1\text{H}$  NMR spectrum is given in Figure 3. It should be mentioned that the obtained molar masses by SEC in DMF/LiCl differ from the calculated molar masses compiled in Table 2. The functionalized polymer could not be measured by SEC in THF. The degree of functionalization (DF) was calculated via  $^1\text{H}$  NMR measurements. Upon functionalization with the ferrocene carboxylic acid the  $\text{CH}_2$  group of the former alcohol moiety shifted to an higher chemical shift as can be drawn from the inset of Figure 3. The reduction of the integral of this  $\text{CH}_2$  group is characteristic for the amount of ferrocene as part of the block copolymers.



**Figure 3.** Cont.



**Figure 3.** SEC in DMF/LiCl of the first block segment, the block copolymer PS-*b*-PHEMA and the ferrocene-functionalized block copolymer and  $^1\text{H}$  NMR in pyridine- $d_5$  spectra of functionalized PS<sub>60</sub>-*b*-(PHEMA<sub>13</sub>-*co*-PFcMA<sub>27</sub>)<sup>123</sup>.

The degree of functionalization (DF) of the performed synthesis, the molar masses of the resulting ferrocene-functionalized block copolymers which were calculated based on the SEC results of the first block segment and via  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy measurements and the dispersity indices,  $\bar{D}$ , obtained by SEC in DMF/LiCl, are given in Table 2.

**Table 2.** Characterization of ferrocene-functionalized block copolymers PS-*b*-(PHEMA-*co*-PFcMA) via SEC measurements and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

Block Copolymer	$M_n^a$	$\bar{D}^b$	DF <sup>c</sup>
PS <sub>72</sub> - <i>b</i> -(PHEMA <sub>17</sub> - <i>co</i> -PFcMA <sub>11</sub> ) <sup>112</sup>	112	1.41	19
PS <sub>61</sub> - <i>b</i> -(PHEMA <sub>10</sub> - <i>co</i> -PFcMA <sub>29</sub> ) <sup>113</sup>	113	1.77	53
PS <sub>77</sub> - <i>b</i> -(PHEMA <sub>13</sub> - <i>co</i> -PFcMA <sub>11</sub> ) <sup>115</sup>	115	1.59	30
PS <sub>72</sub> - <i>b</i> -(PHEMA <sub>5</sub> - <i>co</i> -PFcMA <sub>23</sub> ) <sup>117</sup>	117	1.76	66
PS <sub>78</sub> - <i>b</i> -(PHEMA <sub>14</sub> - <i>co</i> -PFcMA <sub>17</sub> ) <sup>121</sup>	121	1.37	20
PS <sub>60</sub> - <i>b</i> -(PHEMA <sub>13</sub> - <i>co</i> -PFcMA <sub>27</sub> ) <sup>123</sup>	123	1.21	43
PS <sub>64</sub> - <i>b</i> -(PHEMA <sub>12</sub> - <i>co</i> -PFcMA <sub>24</sub> ) <sup>132</sup>	132	1.66	44

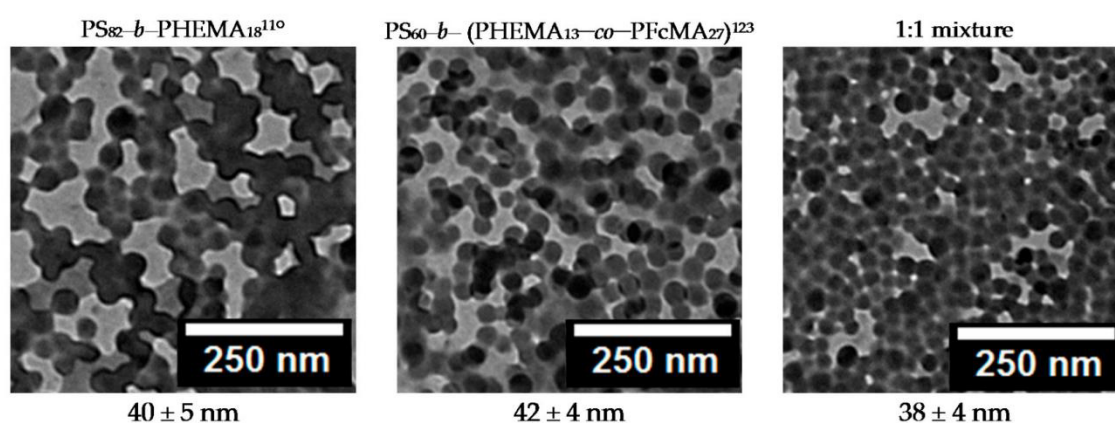
<sup>a</sup> Molar masses in kg·mol<sup>−1</sup> calculated by SEC analysis of the PS segment (PS standards, THF) and  $^1\text{H}$  NMR data of the functionalized block copolymer; <sup>b</sup>  $\bar{D}$  values correspond to the SEC analysis of the functionalized block copolymers in DMF/LiCl; <sup>c</sup> Degree of Functionalization calculated via  $^1\text{H}$  NMR.

Noteworthy, the molecular weight distribution of the ferrocene functionalized polymer revealed a smaller molar mass for the main distribution of the modified block copolymers compared to the pristine PS-*b*-PHEMA block copolymers. This is due to the fact that the ferrocene moieties induced a decreased solution capability for the block copolymers in DMF/LiCl. This resulted in a smaller hydrodynamic volume and therefore an apparent smaller molecular weight of the polymer itself was observed [17,52–54]. Nevertheless, molar masses can easily be obtained and calculated by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and the results are additionally compiled in Table 2. It has to be mentioned, that a second less intensive distribution, which is shifted to higher molar masses, could be observed by SEC measurements. This is maybe a result of coupling of polymer chains during the functionalization step or some oxygen residues during the anionic polymerization. Nevertheless, the obtained low polydispersity indices proved the excellent control over anionic synthesis and herein established postmodification route, which is of crucial importance for the porous membrane formation. Additionally, the thermal properties of PS-*b*-PHEMA were investigated by TGA and DSC measurements. TGA measurement of the pristine and ferrocene-modified BCPs were performed up to a temperature of 600 °C. The residue of pure PS-*b*-PHEMA was determined



to be 0.5%, whereas the residue of the ferrocene-functionalized block copolymer was determined to be 3.4%. As another hint for successful ferrocene-modification, the residue as obtained after treatment at 600 °C turned out to be magnetic, which is typical for ferrocene-containing polymers after ceramization [54,55]. This finding is in good agreement with theoretical calculations for the iron content of the block copolymers. For comparison, a TGA of PFCMA (Figure S2, Supplementary Materials) is given. While pure PFCMA featured a ceramic yield of iron oxide of 25%, the ceramic yield of a PS-PHEMA featuring 4.4 mol % (12.9 wt %) of FcMA moieties was 3.4%. The theoretical amount of resulting iron oxide for PFCMA is 23.2% and for the ferrocene-functionalized polymer 3.0% which is in good agreement of the measured residue and again proved the justification of ferrocene-modification and NMR analysis of the ferrocene-containing block copolymers. DSC analysis of the block copolymer showed the typical transition temperatures for PS is 106.5 °C and for the statistical second block consisting of PHEMA and PFCMA a transition temperature of 122.6 °C. An exemplary DSC curve of  $\text{PS}_{60}\text{-}b\text{-(PHEMA}_{13}\text{-}co\text{-PFcMA}_{27})^{123}$  is given in Figure S3. However, there is no additional glass transition temperature for a PFCMA block segment—which would be expected at about 80 °C [56]—(Figure S3, Supplementary Materials). Compared to the intensity and value of the PHEMA glass transition temperature, the signal is slightly reduced which is assumed to be the result of a statistical composition of PHEMA and PFCMA in the second block segment. In summary, obtained results by NMR spectroscopy, TGA and SEC prove the success of PS-*b*-PHEMA modification with ferrocene moieties. In the next step, structure formation in binary and ternary solvent mixtures is investigated, which is of crucial importance for the intended membrane formation.

The formation of uniform micelles of the ferrocene-functionalized block copolymers is very important for the self-assembly and non-solvent induced phase separation (SNIPS) process. Therefore, the novel block copolymers were investigated by transmission electron microscopy (TEM) from their micellar solution in different solvent mixtures, which are typical for the membrane casting procedure. Exemplarily, a 1 wt % solution of the functionalized block copolymer in a solvent mixture consisting of THF/DMF/DOX (2:1:1 wt %) was prepared and drop-casted on a carbon-coated copper grid. The dried micelles on the carbon-coated copper grid were investigated by TEM measurements (Figure 4). Furthermore, the micellation of polymer mixtures of pure PS-*b*-PHEMA and functionalized block copolymer PS-*b*-(PHEMA-*co*-PFcMA) was investigated. The resulting TEM images are shown in Figure 4.



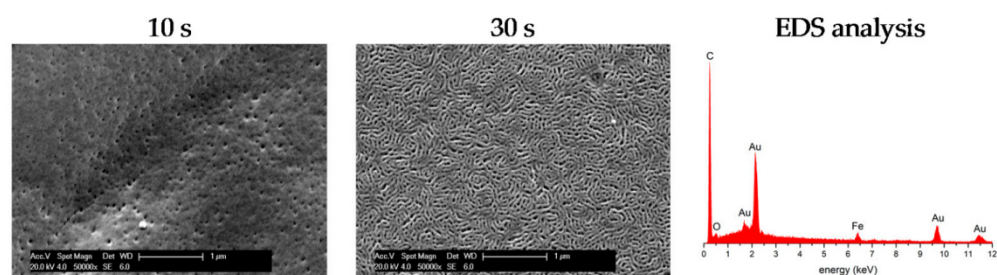
**Figure 4.** TEM images of block copolymer micelles of  $\text{PS}_{82}\text{-}b\text{-PHEMA}_{18}^{110}$ , ferrocene functionalized  $\text{PS}_{60}\text{-}b\text{-(PHEMA}_{13}\text{-}co\text{-PFcMA}_{27})^{123}$  and a 1:1 wt % mixture of the block copolymers. The used solvent system was THF/DMF/DOX 2:1:1 wt %.

It can be concluded from these TEM images that the micelles of pure PS-*b*-PHEMA, ferrocene-functionalized block copolymer and of a mixture of pure and functionalized block copolymer reveal uniform spherical micelles featuring diameters of  $40 \pm 5$  nm,  $42 \pm 4$ , and  $38 \pm 4$  nm, respectively.

Upon functionalization with ferrocene, there is no significant change for the tendency of the block copolymers to form micelles and the size of the micelles was not much changed. Due to the block copolymer composition as well as the used solvent mixture, the corona of the micelles consist of the PS segment whereas the core fo the corona consist of the PHEMA or the PHEMA-*co*-PFcMA segment. These results are a good indication that the ferrocene-modified block copolymers can be used in a similar manner to the pure PS-*b*-PHEMA BCPs without changing the composition of the solvent mixture for the membrane formation by applying the SNIPS process. Moreover, the possibility to use mixtures of functionalized and pure block copolymer should pave the way to easily tailor the amount of redox-responsive functional groups as part of the inner pore walls of the membranes.

### 3.3. Membrane Preparation by Self-Assembly and Non-Solvent-Induced Phase Separation (SNIPS) Process

As described in the introduction, the microphase separation of block copolymers in solvent mixtures can be advantageously used for the preparation of integral asymmetric membranes by SNIPS process [42,43,46,57]. In general, the pore structure formation is tremendously influenced by a variety of parameters such as, e.g., evaporation time, solvent mixture, additives like salts, humidity, temperature, etc. [44,57–59]. Recently, the Abetz group elucidated the influence on membrane formation by using scattering methods [58]. In general, the matrix of the final membrane consists of the PS segment, whereas the cylindrical domains and the inner surface of the pores will be formed by the hydrophilic block segment. In the present study, this is the PHEMA and PHEMA-*co*-PFcMA block segment. For the SNIPS process, a 16 wt % block copolymer solution of a mixture of pure and functionalized block copolymer (1:1 or 2:1 wt %) consisting of THF/DMF/DOX (2:1:1 wt %) and 0.1 wt % CuCl<sub>2</sub> as additive [45,60] was prepared and the viscous solution was casted on top of a non-woven polymer support by a doctor blade with a gap height of 200 µm (see Experimental Section). THF and DOX are better solvents for the PS segment, whereas DMF is better for the PHEMA segment [47]. Upon evaporation mainly THF evaporates leading to an enrichment of the block copolymer on the top surface of the film causing the asymmetric structure of the block copolymer membrane. Hence the high density of block copolymer at the surface of the casted film lead to microphase separation of the block copolymer, which results after precipitation in the ordered and dense morphology of the membrane surface. SEM results for the ferrocene-functionalized block copolymer mixtures of PS<sub>82</sub>-*b*-PHEMA<sub>18</sub><sup>110</sup> and PS<sub>60</sub>-*b*-(PHEMA<sub>13</sub>-*co*-PFcMA<sub>27</sub>)<sup>123</sup> (2:1 wt %) are given in Figure 5. Furthermore, the evaporation time during the SNIPS process of 1:1 mixtures of ferrocene-functionalized block copolymer and PS-*b*-PHEMA was investigated (also see Supplementary Materials, Figure S4).



**Figure 5.** SEM images and EDS analysis of block copolymer membranes prepared of a 2:1 wt % mixture of PS<sub>82</sub>-*b*-PHEMA<sub>18</sub><sup>110</sup> and PS<sub>60</sub>-*b*-(PHEMA<sub>13</sub>-*co*-PFcMA<sub>27</sub>)<sup>123</sup> at different evaporation times. The samples were coated with gold prior to SEM investigation.

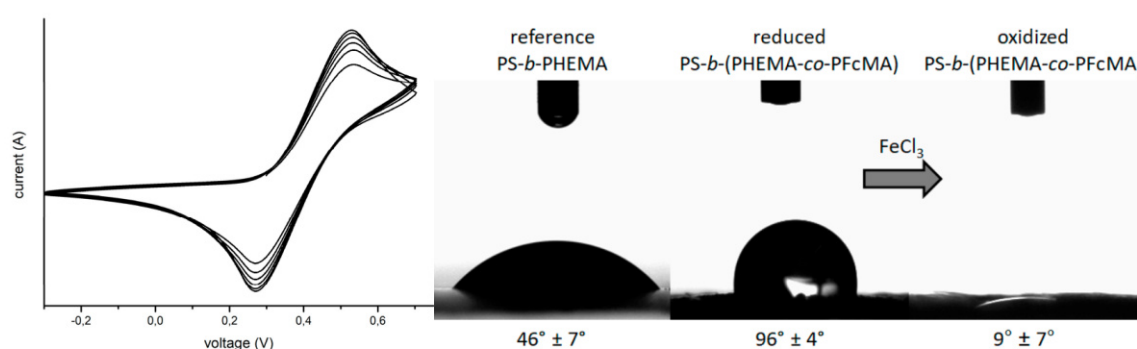
As shown previously, the SNIPS process lead to the formation of integral asymmetric membranes obtained by the block copolymer PS-*b*-PHEMA featuring open pores in a perfect hexagonal lattice [47]. Compared to these findings, the membranes prepared from solutions of the ferrocene-functionalized block copolymers form dense surface morphologies with less ordered pores. Moreover, a lying cylinder-like topology depending on the increasing evaporation time was observed. Especially the



membrane, with an evaporation time of 30 s, has a highly porous top surface structure with similar size distributions of the porous areas (Figure 5, middle). Additionally, SEM and obtained energy-dispersive X-ray spectra confirmed the presence of iron inside the porous membrane and therefore the presence of ferrocene-moieties (Figure 5, right). In Figure S4 the membrane obtained from the casted 1:1 polymer mixture was investigated by SEM. It can be concluded from these images that with increasing evaporation time, the pore density and therefore the porosity of these membranes is reduced on the surface. Upon an evaporation time of 30 s these membranes showed no lying cylinder-like topography as the membranes discussed before. Nevertheless, an open-porous structure could be observed without cracks or additional defect structures for every obtained membrane, which is crucial for the intended redox-induced filtration investigations as described in the ensuing section.

### 3.4. Stimuli-Responsiveness of the Membranes and Water Flux Measurements

The ferrocene-moieties of the functionalized block copolymer can be electronically or chemically addressed to change the oxidation state of the iron [23,29]. The stimuli-responsive behaviour of the ferrocene-functionalized block copolymer was analyzed by cyclic voltammetry. As the membrane does not feature an intrinsic conductivity, the initial CV measurement was carried out from a thin film on the surface of a glassy carbon electrode. This measurement should give a first proof for the accessibility of the ferrocene moieties at the top surface of the block copolymer membrane. For this experiment, 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBAF<sub>4</sub>) solution in degassed acetonitrile as electrolyte was chosen, which is a non-solvent for the block copolymer. The obtained cyclic voltammogram is given in Figure 6. The redox-responsive behaviour of the ferrocene-functionalized block copolymer indicates that the system can be oxidized and reduced in a reversible manner (here shown for 5 cycles). In the next step, the membrane was chemically oxidized by using a 0.2 wt % solution of iron(III) chloride in water for 24 h. After rinsing in water in order to remove excess of oxidizing agent, the membranes were dried for contact angle (CA) measurements. Due to the oxidation of ferrocene to ferrocenium, the color of the former light brown membrane intensified to brown. The CA study of a PS-*b*-PHEMA reference membrane, a reduced and an oxidized ferrocene-functionalized membrane was performed in a climate chamber using droplets of deionized water. The corresponding CAs of the samples were measured at various positions of the membrane (Figure 6).



**Figure 6.** Left: Cyclic voltammogram for a PS<sub>60</sub>-*b*-(PHEMA<sub>13</sub>-*co*-PFcMA<sub>27</sub>)<sup>123</sup> as thin film. Shown are five cycles at a rate of 20 mV·s<sup>−1</sup>; Right: Contact angles obtained for a reference membrane consisting of PS-*b*-PHEMA and of the ferrocene functionalized membranes in a reduced and oxidized state.

As a result, the ferrocene-functionalized membrane revealed higher CA values (96° ± 4°) than the PS-*b*-PHEMA reference membrane (46° ± 7°). This is caused by the more hydrophobic character of the ferrocene moieties. Upon oxidation, the membrane increased in polarity which is nicely reflected by the obtained CA results of 9° ± 7°. This finding clearly proved the tremendous change of polarity for the ferrocene-modified membrane by convenient oxidation with iron(III) chloride.

The herein obtained novel redox-responsive membranes based on modified PS-*b*-PHEMA are investigated by water flux measurements in order to elucidate the effect of oxidation on the filtration performance of the membranes. The experiments were carried out with a stirred flow cell (Merck Amicon 8010, 2.5 cm membrane diameter) and a constant pressure of 1.0 bar. As previously reported, [47] pure PS-*b*-PHEMA based membranes revealed high water fluxes up to  $2700 \text{ L m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . The obtained water flux for the membrane in a reduced ferrocene state was determined to be  $663 \text{ L m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , whereas in the oxidized state the obtained water flux was  $34 \text{ L m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . The water flux of the ferrocene-functionalized membrane turned out to be significantly lower than the pure PS-*b*-PHEMA membrane. We assume, that this is due to (i) the less polar character of the ferrocene moieties at the inner pore surface and (ii) because of the more dense structure of the membrane. Upon oxidation of the membrane the water flux was tremendously reduced (up to 90%). This can be explained similar to other stimuli-responsive membranes, when charges were introduced inside the pores [40,42]. The oxidized ferrocene moieties act in a similar manner as a polyelectrolyte: the repulsion of charges of the statistical PHEMA-*co*-PFcMA segment leads to a polymer chain stretching, which reduces the hydrodynamic pore diameter and thus the water flux. This result indicated that ferrocene-functionalized membranes can be used for redox-switching the water flux. Most importantly, the overall top-surface structure of these novel membranes did not change after water flux measurements or after the oxidation of the ferrocene moieties. This was confirmed by SEM measurements (Supplementary Materials, Figures S5 and S6) again proving that the switching capability of the metallopolymer-based polyelectrolyte is the reason for the influence on the water flux. Furthermore, due to the positive charge inside of the pores/membrane this system can be used for ion separation techniques, which will be investigated in the near future. Recently, ferrocene-containing polymer were shown to selective bind anions [61]. This could be advantageously used for selective purification processes of porous metallopolymer architectures.

#### 4. Conclusions

This paper presented the fabrication of redox-responsive integral asymmetric membranes, which were obtained by the functionalization of the amphiphilic block copolymer polystyrene-*block*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PS-*b*-PHEMA) with redox-responsive moieties based on ferrocene. The polymers were successfully functionalized leading to polystyrene-*block*-(poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-*co*-poly((2-methacryloyloxy)ethyl ferrocene carboxylate)) (PS-*b*-(PHEMA-*co*-PFcMA)) with a PFcMA content of up to 66% and molar masses up to  $123 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . By taking advantage of the self-assembly of the block copolymers by application of the non-solvent induced phase separation (SNIPS) process, integral asymmetric membranes were obtained. The matrix of the membrane is formed by the PS segment whereas the cylindrical domains and the inner surface of the pores are formed by the PHEMA and PFcMA domains. The porous topography was shown via scanning electron microscopy (SEM) and the redox-responsive behavior was demonstrated using cyclic voltammetry. The water flux of the ferrocene functionalized membrane in the oxidized state was with  $34 \text{ L h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$  significantly lower than in the reduced state with  $663 \text{ L h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$  allowing these novel membranes to switch the water flux upon oxidation/reduction. The herein reported new redox-responsive membranes could enable the selective separation of ions in an aqueous system upon filtration due to the presence of positive charges at the ferrocene moieties.

**Supplementary Materials:** The following are available online at [www.mdpi.com/2073-4360/9/10/491/s1](http://www.mdpi.com/2073-4360/9/10/491/s1). Figure S1: SEC and  $^1\text{H}$  NMR spectrum for polymer PS<sub>82</sub>-*b*-PHEMA<sub>18</sub><sup>105</sup>, Figure S2: TGA of PS<sub>82</sub>-*b*-PHEMA<sub>18</sub><sup>106</sup> and PS<sub>60</sub>-*b*-(PHEMA<sub>13</sub>-*co*-PFcMA<sub>27</sub>)<sup>123</sup> and homopolymers, Figure S3: DSC for block copolymers, Figure S4: Additional SEM images of ferrocene-functionalized block copolymer membranes, Figure S5: Additional SEM image of ferrocene-functionalized block copolymer membrane after water-flux measurement, Figure S6: Additional SEM image of ferrocene-functionalized block copolymer membrane after oxidation.

**Acknowledgments:** The authors thank Markus Biesalski and his group (Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry Department, TU Darmstadt) for their analytical support. The authors acknowledge support in the



frame of the Smart Inorganic Polymer EU network (COST CM10302, SIPS) and support in the frame of the LOEWE project iNAPO by the Hessen State Ministry of Higher Education, Research and the Arts.

**Author Contributions:** Sebastian Schöttner and Markus Gallei conceived the idea. Sebastian Schöttner, Rimjhim Hossain and Christian Rüttiger synthesized and purified the monomers, synthesized the polymers and performed measurements for polymer analytics. The manuscript was written through contributions of Sebastian Schöttner and Markus Gallei. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

- Wandera, D.; Wickramasinghe, S.R.; Husson, S.M. Stimuli-responsive membranes. *J. Membr. Sci.* **2010**, *357*, 6–35. [[CrossRef](#)]
- Zhao, C.; Nie, S.; Tang, M.; Sun, S. Polymeric pH-sensitive membranes—A review. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1499–1520. [[CrossRef](#)]
- Kaner, P.; Bengani-Lutz, P.; Sadeghi, I.; Asatekin, A. Responsive filtration membranes by polymer self-assembly. *Technology* **2016**, *4*, 217–228. [[CrossRef](#)]
- Chu, L.; Xie, R.; Ju, X. Stimuli-responsive Membranes: Smart Tools for Controllable Mass-transfer and Separation Processes. *Chin. J. Chem. Eng.* **2011**, *19*, 891–903. [[CrossRef](#)]
- Stuart, M.A.C.; Huck, W.T.S.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G.B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V.V.; Urban, M.; et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nature* **2010**, *9*, 101–113. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Liu, F.; Urban, M.W. Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 3–23. [[CrossRef](#)]
- Roy, D.; Cambre, J.N.; Sumerlin, B.S. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 278–301. [[CrossRef](#)]
- Smith, A.E.; Xu, X.; McCormick, C.L. Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 45–93. [[CrossRef](#)]
- Schacher, F.H.; Ruper, P.A.; Manners, I. Functional Block Copolymers: Nanostructured Materials with Emerging Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7898–7921. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Hu, J.; Meng, H.; Li, G.; Ibekwe, S.I. A review of stimuli-responsive polymers for smart textile applications. *Smart Mater. Struct.* **2012**, *21*, 053001. [[CrossRef](#)]
- Tang, Y.; Lin, X.; Ito, K.; Hong, L.; Ishizone, T.; Yokoyama, H.; Ulbricht, M. Tunable magneto-responsive mesoporous block copolymer membranes. *J. Membr. Sci.* **2017**, *544*, 406–415. [[CrossRef](#)]
- Cetintas, M.; de Grooth, J.; Hofman, A.; van der Kooij, H.M.; Loos, K.; de Vos, W.M.; Kamperman, M. Free-standing thermo-responsive nanoporous membranes from high molecular weight PS-PNIPAM block copolymers synthesized via RAFT polymerization. *Polym. Chem.* **2017**, *17*, 2235–2243. [[CrossRef](#)]
- Zhou, P.; Liu, X.; Wu, G.; Wen, P.; Wang, L.; Huang, Y.; Huang, X. Programmable Modulation of Membrane Permeability of Proteinosome upon Multiple Stimuli Responses. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 961–966. [[CrossRef](#)]
- Lee, B.Y.; Hyun, S.; Jeon, G.; Kim, E.Y.; Kim, J.; Kim, W.J.; Kim, J.K. Bioinspired Dual Stimuli-Responsive Membranous System with Multiple On-Off Gates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 11758–11764. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Lokuge, I.; Wang, X.; Bohn, P.W. Temperature-Controlled Flow Switching in Nanocapillary Array Membranes Mediated by Poly(N-isopropylacrylamide) Polymer Brushes Grafted by Atom Transfer Radical Polymerization. *Langmuir* **2007**, *23*, 305–311. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Tang, Y.; Ito, K.; Hong, L.; Ishizone, T.; Yokoyama, H. Tunable Thermoresponsive Mesoporous Block Copolymer Membranes. *Macromolecules* **2016**, *49*, 7886–7896. [[CrossRef](#)]
- Rüttiger, C.; Mehlhase, S.; Vowinkel, S.; Cherkashinin, G.; Liu, N.; Dietz, C.; Stark, R.W.; Biesalski, M.; Gallei, M. Redox-mediated flux control in functional paper. *Polymer* **2016**, *98*, 429–436. [[CrossRef](#)]
- Scheid, D.; von der Luhe, M.; Gallei, M. Synthesis of Breathing Metallopolymer Hollow Spheres for Redox-Controlled Release. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1573–1580. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Feng, X.; Sui, X.; Hempenius, M.A.; Vancso, G.J. Electrografting of Stimuli-Responsive, Redox Active Organometallic Polymers to Gold from Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7865–7868. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

20. Scheid, D.; Lederle, C.; Vowinkel, S.; Schäfer, C.G.; Stühn, B.; Gallei, M. Redox- and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583–2590. [[CrossRef](#)]
21. Schmidt, B.V.K.J.; Elbert, J.; Barner-Kowollik, C.; Gallei, M. Individually Addressable Thermo- and Redox-Responsive Block Copolymers by Combining Anionic Polymerization and RAFT Protocols. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 708–714. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
22. Song, J.; Jańczewski, D.; Ma, Y.; van Ingen, L.; Ee Sim, C.; Goh, Q.; Xu, J.; Vancso, G.J. Electrochemically controlled release of molecular guests from redox responsive polymeric multilayers and devices. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 2477–2484. [[CrossRef](#)]
23. Elbert, J.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Brunsen, A.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Ferrocene Polymers for Switchable Surface Wettability. *Organometallics* **2013**, *32*, 5873–5878. [[CrossRef](#)]
24. Staff, R.H.; Gallei, M.; Mazurowski, M.; Rehahn, M.; Berger, R.; Landfester, K.; Crespy, D. Patchy nanocapsules of poly(vinylferrocene)-based block copolymers for redox-responsive release. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9042–9049. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Miller, S.A.; Martin, C.R. Redox Modulation of Electroosmotic Flow in a Carbon Nanotube Membrane. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6226–6227. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Perez-Mitta, G.; Marmisolle, W.A.; Trautmann, C.; Toimil-Molares, M.E.; Azzaroni, O. Nanofluidic Diodes with Dynamic Rectification Properties Stemming from Reversible Electrochemical Conversions in Conducting Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15382–15385. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Ali, M.; Tahir, M.N.; Siwy, Z.; Neumann, R.; Tremel, W.; Ensinger, W. Hydrogen peroxide sensing with horseradish peroxidase-modified polymer single conical nanochannels. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1673–1680. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Ali, M.; Ahmed, I.; Ramirez, P.; Nasir, S.; Mafe, S.; Niemeyer, C.M.; Ensinger, W. A redox-sensitive nanofluidic diode based on nicotinamide-modified asymmetric nanopores. *Sens. Actuators B Chem.* **2017**, *240*, 895–902. [[CrossRef](#)]
29. Elbert, J.; Krohm, F.; Rüttiger, C.; Kienle, S.; Didzoleit, H.; Balzer, B.N.; Hugel, T.; Stühn, B.; Gallei, M.; Brunsen, A. Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films for Redox-Mediated Selective Membrane Gating. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1591–1601. [[CrossRef](#)]
30. Ma, Y.; Dong, W.-F.; Hempenius, M.A.; Möhwald, H.; Vancso, G.J. Redox-controlled molecular permeability of composite-wall microcapsules. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 724–729. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Zhang, K.; Feng, X.; Sui, X.; Hempenius, M.A.; Vancso, G.J. Breathing Pores on Command: Redox-Responsive Spongy Membranes from Poly(ferrocenylsilane)s. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13789–13793. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Folkertsma, L.; Zhang, K.; Czakkel, O.; de Boer, H.L.; Hempenius, M.A.; van den Berg, A.; Odijk, M.; Vancso, G.J. Synchrotron SAXS and Impedance Spectroscopy Unveil Nanostructure Variations in Redox-Responsive Porous Membranes from Poly(ferrocenylsilane) Poly(ionic liquid)s. *Macromolecules* **2017**, *50*, 296–302. [[CrossRef](#)]
33. Nunes, S.P.; Peinemann, K.V. *Membrane Technology in the Chemical Industry*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006.
34. Nunes, S.P. Block Copolymer Membranes for Aqueous Solution Applications. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2905–2916. [[CrossRef](#)]
35. Upadhyaya, L.; Semsarilar, M.; Nehache, S.; Deratani, A.; Quemener, D. Filtration membranes from self-assembled block copolymers—A review on recent progress. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2015**, *224*, 1883–1897. [[CrossRef](#)]
36. Gu, Y.; Wiesner, U. Tailoring Pore Size of Graded Mesoporous Block Copolymer Membranes: Moving from Ultrafiltration toward Nanofiltration. *Macromolecules* **2015**, *48*, 6153–6159. [[CrossRef](#)]
37. Zhang, Y.; Sargent, J.L.; Boudouris, B.W.; Phillip, W.A. Nanoporous membranes generated from self-assembled block polymer precursors: Quo Vadis? *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41683.
38. She, M.-S.; Lo, T.-Y.; Hsueh, H.-Y.; Ho, R.-M. Nanostructured thin films of degradable block copolymers and their applications. *NPG Asia Mater.* **2013**, *5*, e42. [[CrossRef](#)]
39. Jackson, E.A.; Hillmyer, M.A. Nanoporous Membranes Derived from Block Copolymers: From Drug Delivery to Water Filtration. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3548–3553. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



40. Schacher, F.; Ulbricht, M.; Müller, A.H.E. Self-Supporting, Double Stimuli-Responsive Porous Membranes From Polystyrene-block-poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) Diblock Copolymers. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1040–1045. [[CrossRef](#)]
41. Hörenz, C.; Pietsch, C.; Goldmann, A.S.; Barner-Kowollik, C.; Schacher, F.H. Phase Inversion Membranes from Amphiphilic Diblock Terpolymers. *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2*, 1500042. [[CrossRef](#)]
42. Clodt, J.I.; Filiz, V.; Rangou, S.; Buhr, K.; Abetz, C.; Höche, D.; Hahn, J.; Jung, A.; Abetz, V. Double Stimuli-Responsive Isoporous Membranes via Post-Modification of pH-Sensitive Self-Assembled Diblock Copolymer Membranes. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 731–738. [[CrossRef](#)]
43. Qiu, X.; Yu, H.; Karunakaran, M.; Pradeep, N.; Nunes, S.P.; Peinemann, K.-V. Selective Separation of Similarly Sized Proteins with Tunable Nanoporous Block Copolymer Membranes. *ACS Nano* **2013**, *7*, 768–776. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Gallei, M.; Rangou, S.; Filiz, V.; Buhr, K.; Bolmer, S.; Abetz, C.; Abetz, V. The Influence of Magnesium Acetate on the Structure Formation of Polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine)-Based Integral-Asymmetric Membranes. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1037–1046. [[CrossRef](#)]
45. Nunes, S.P.; Behzad, A.R.; Hooghan, B.; Sougrat, R.; Karunakaran, M.; Pradeep, N.; Vainio, U.; Peinemann, K.V. Switchable pH-Responsive Polymeric Membranes Prepared via Block Copolymer Micelle Assembly. *ACS Nano* **2011**, *5*, 3516–3522. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Peinemann, K.V.; Abetz, V.; Simon, P.F.W. Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 992–996. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Schöttner, S.; Schaffrath, H.-J.; Gallei, M. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-Based Amphiphilic Block Copolymers for High Water Flux Membranes and Ceramic Templates. *Macromolecules* **2016**, *49*, 7286–7295. [[CrossRef](#)]
48. Breit, B.; Breuninger, D. Practical Synthesis of Enantiomerically Pure 2-(Diphenylphosphanyl)ferrocene Carboxylic Acid. *Synthesis* **2005**, *16*, 2782–2786. [[CrossRef](#)]
49. Sanders, R.; Mueller-Westerhoff, U.T. The lithiation of ferrocene and ruthenocene: A retraction and an improvement. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 219–224. [[CrossRef](#)]
50. Rieger, J. The Glass Transition Temperature of Polystyrene. *J. Therm. Anal.* **1996**, *46*, 965–972. [[CrossRef](#)]
51. Zhu, P.; Song, F.; Ma, P.; Wang, Y.; Chen, C.; Feng, J. Morphology-controlled self-assembly of a ferrocene-porphyrin based NO<sub>2</sub> gas sensor: Tuning the semiconducting nature via solvent–solute interaction. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 10471–10478. [[CrossRef](#)]
52. Gallei, M.; Klein, R.; Rehahn, M. Silacyclobutane-Mediated Re-Activation of “Sleeping” Polyvinylferrocene Macro-Anions: A Powerful Access to Novel Metalloblock Copolymers. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1844–1854. [[CrossRef](#)]
53. Mazurowski, M.; Sondergeld, K.; Elbert, J.; Kim, C.J.; Li, J.; Frielinghaus, H.; Gallei, M.; Stühn, B.; Rehahn, M. Polystyrene Brushes on Fully Deuterated Organic Nanoparticles by Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1094–1106. [[CrossRef](#)]
54. Rüttiger, C.; Appold, M.; Didzoleit, H.; Eils, A.; Dietz, C.; Stark, R.W.; Stühn, B.; Gallei, M. Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers. *Macromolecules* **2016**, *49*, 3415–3426. [[CrossRef](#)]
55. Scheid, D.; Cherkashinin, G.; Ionescu, E.; Gallei, M. Single-source magnetic nanorattles by using convenient emulsion polymerization protocols. *Langmuir* **2014**, *30*, 1204–1209. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
56. Mazurowski, M.; Gallei, M.; Li, J.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Redox-Responsive Polymer Brushes Grafted from Polystyrene Nanoparticles by Means of Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8970–8981. [[CrossRef](#)]
57. Nunes, S.P.; Karunakaran, M.; Pradeep, N.; Behzad, A.R.; Hooghan, B.; Sougrat, R.; He, H.; Peinemann, K.V. From micelle supramolecular assemblies in selective solvents to isoporous membranes. *Langmuir* **2011**, *27*, 10184–10190. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
58. Radjabian, M.; Abetz, C.; Fischer, B.; Meyer, A.; Abetz, V. Influence of Solvent on the Structure of an Amphiphilic Block Copolymer in Solution and in Formation of an Integral Asymmetric Membrane. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 31224–31234. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
59. Phillip, W.A.; O'Neill, B.; Rodwogin, M.; Hillmyer, M.A.; Cussler, E.L. Self-assembled block copolymer thin films as water filtration membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 847–853. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

60. Nunes, S.P.; Sougrat, R.; Hooghan, B.; Anjum, D.H.; Behzad, A.R.; Zhao, L.; Pradeep, N.; Pinnau, I.; Vainio, U.; Peinemann, K.V. Ultraporous Films with Uniform Nanochannels by Block Copolymer Micelles Assembly. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8079–8085. [[CrossRef](#)]
61. Su, X.; Tan, K.-J.; Elbert, J.; Rüttiger, C.; Gallei, M.; Jamison, T.F.; Hatton, T.A. Asymmetric Faradaic systems for selective electrochemical separations. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1272–1283. [[CrossRef](#)]



© 2017 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



---

### 4.3. Amin-haltige Blockcopolymere für die *Bottom-Up* Herstellung von funktionalen porösen Membranen

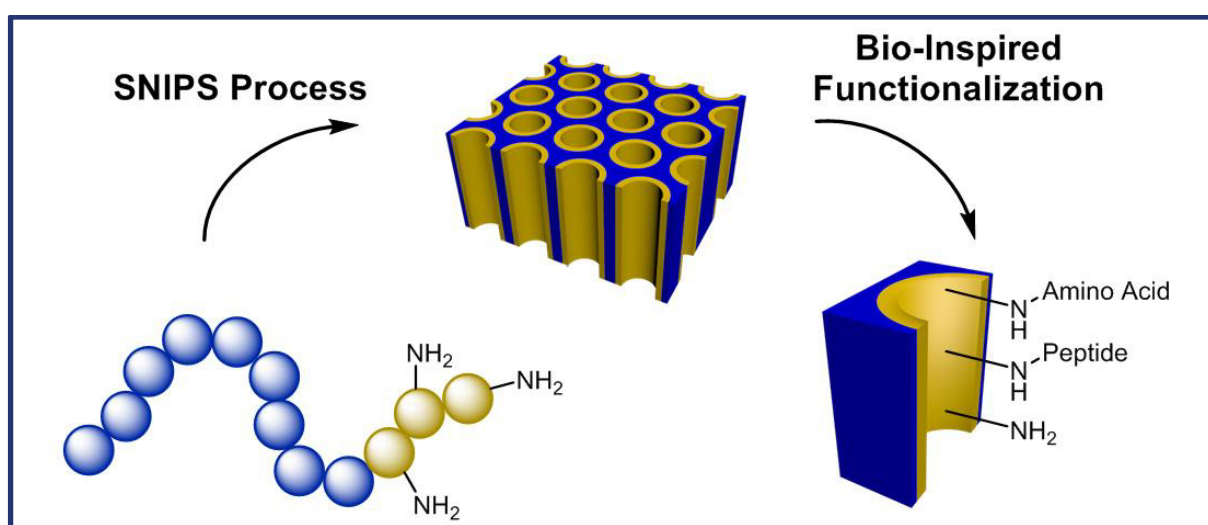
Die Selbstorganisation von Blockcopolymeren zu nanostrukturierten Materialien in Lösung oder in der Festphase hat in den letzten Jahrzehnten eine enorme Aufmerksamkeit erlangt. [102, 109, 343, 344] Die Größe, Architektur und Funktionalität der resultierenden Domänen kann über die Zusammensetzung, das Molekulargewicht und die verwendeten Monomere der Blockcopolymere eingestellt werden. [143, 194, 349] Im SNIPS-Prozess konnten durch engverteilte Blockcopolymere Membranen mit hochgeordneten und offenen Poren auf der Oberfläche einer makroporösen Schicht erhalten werden. [16, 22] Das Einbringen neuer Funktionalitäten in Blockcopolymermembranen ist von großem Interesse, um das Potential und die möglichen Anwendungsfelder weiter zu vergrößern. [11, 16] Viele Arbeiten zeigen das große Potential der Verwendung von Stimulus-responsiven Polymeren als Ausgangsmaterial für Blockcopolymermembranen. [306-308, 348] Die eindrucksvolle Fähigkeit von biologischen Systemen zur spezifischen Erkennung, Sortierung und Prozessierung von Molekülen und komplexen Signalen bestärkt das Interesse an der Entwicklung von neuartigen biologisch-inspirierten Membranen. [350, 351]

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Funktionalisierung des amphiphilen Blockcopolymers Polystyrol-*block*-Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PS-*b*-PHEMA) mit der *tert*-Butyloxycarbonyl (BOC) geschützten Aminosäure Glycin und der anschließenden Herstellung von Membranen über den SNIPS-Prozess beschrieben. Die Hydroxylgruppen des PHEMA-Segments konnten durch eine Steglich-Veresterung effizient mit *N*-BOC-Glycin umgesetzt werden. Die Charakterisierung der Blockcopolymere über polymeranalytische Methoden und mit <sup>15</sup>N Festkörper NMR zeigten eine erfolgreiche Abspaltung der BOC-Schutzgruppe ohne Nebenreaktionen sowie das Vorhandensein der primären Aminfunktionalität. Die Amin-haltigen Blockcopolymere konnten im Anschluss selektiv mit Peptiden funktionalisiert werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass ein selektiver und schrittweiser Aufbau von Proteinen an den Amin-funktionalisierten PHEMA-Seitenketten möglich ist.

Die hergestellten Blockcopolymere konnten im SNIPS-Prozess erstmalig zu Membranen mit primären Aminfunktionen verarbeitet werden. Durch Variation der zugegebenen Additive wurden Membranen mit hexagonal angeordneten Poren auf der Oberfläche erhalten, welche durch REM- und AFM-Aufnahmen nachgewiesen wurden. Weiter konnte ein pH-Wert abhängiger Wasserfluss der Membranen gezeigt werden. Die selektive Funktionalisierung der zugänglichen primären Amine innerhalb der Membran mit (Fluoreszenz-)Farbstoffen konnte durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie visualisiert werden. Ebenfalls konnte unter Erhalt

der Membranstruktur *N*-BOC-Glycin über eine klassische Kopplungsreaktion an das Amin gebunden werden.

Folglich konnten in dieser Arbeit durch Funktionalisierung des Blockcopolymers PS-*b*-PHEMA mit Glycin zum ersten Mal Membranen mit primären Aminfunktionalitäten beschrieben werden. Neben einem pH-abhängigen Wasserfluss der Membranen konnte eine selektive Funktionalisierung mit Peptiden bzw. ein schrittweiser Peptidaufbau demonstriert werden. Dadurch sind diese biologisch-inspirierten Membranen für biotechnologische Anwendungen, wie der selektiven Stoffseparation, hochattraktiv.



**Abbildung 37:** *Table of Content* Grafik zu „Amin-haltige Blockcopolymere für die *Bottom-Up* Herstellung von funktionalen porösen Membranen“. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[352]</sup>. Copyright © 2019, American Chemical Society.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts sind in *MACROMOLECULES* veröffentlicht:

S. Schöttner, M. Brodrecht, E. Uhlein, C. Dietz, H. Breitzke, A. Tietze, G. Buntkowsky, M. Gallei, „Amine-Containing Block Copolymers for the Bottom-Up Preparation of Functional Porous Membranes“, *Macromolecules* **2019**, 52, 2631-2641.

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber im elektronischen Material (DOI: 10.1021/acs.macromol.8b02758) verfügbar.

Publiziert von der American Chemical Society, © 2019, mit Genehmigung verwendet.

# Amine-Containing Block Copolymers for the Bottom-Up Preparation of Functional Porous Membranes

Sebastian Schöttner,<sup>†</sup> Martin Brodrecht,<sup>§</sup> Erik Uhlein,<sup>†</sup> Christian Dietz,<sup>||</sup> Hergen Breitzke,<sup>§</sup> Alesia A. Tietze,<sup>‡,⊥,||</sup> Gerd Buntkowsky,<sup>§</sup> and Markus Gallei<sup>\*,†,§,||</sup>

<sup>†</sup>Ernst-Berl-Institute of Chemical Engineering and Macromolecular Science and <sup>‡</sup>Clemens Schöpf Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany

<sup>§</sup>Eduard-Zintl-Institute of Inorganic and Physical Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 8, D-64287 Darmstadt, Germany

<sup>||</sup>Institute of Materials Science, Physics of Surfaces, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 2, D-64287 Darmstadt, Germany

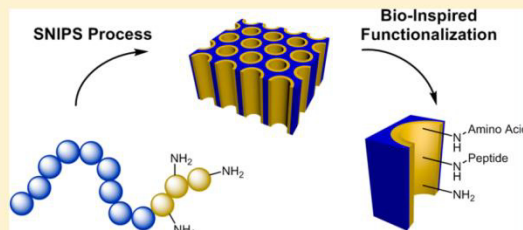
<sup>⊥</sup>Department of Chemistry and Molecular Biology, Wallenberg Centre for Molecular and Translational Medicine, University of Gothenburg, Kemigården 4, 412 96 Gothenburg, Sweden

<sup>#</sup>Organic Macromolecular Chemistry, Saarland University, Campus Saarbrücken C4.2, D-66123 Saarbrücken, Germany

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The remarkable ability of biological systems to specifically recognize, sort, and process molecules encourages the development of novel bio-inspired membranes and interfaces. Herein, we focus on the functionalization of amphiphilic polystyrene-*block*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PS-*b*-PHEMA) with the amino acid glycine yielding polar block segments with primary amine functionalities. Excellent control over the tailored block copolymer (BCP) synthesis and functionalization is proven by size exclusion chromatography (SEC), <sup>1</sup>H solution NMR, and <sup>15</sup>N solid state NMR spectroscopy. For the first time, BCPs

containing primary amines were used for the self-assembly and non-solvent induced phase separation (SNIPS) process for the preparation of isoporous and integral asymmetric membranes. Hexagonally arranged open pores with diameters of 19 nm were obtained as shown by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and pH-dependent water flux measurements. Additionally, the primary amine was subjected to convenient postmodification protocols. For instance, (fluorescent) dye molecules could be easily incorporated into the membrane structure, and peptide synthesis on the inner pore wall of the membrane could be accomplished. These novel and tailored porous materials will pave the way to a new generation of BCP membranes containing bio-inspired moieties and functionalities at the interfaces.



## INTRODUCTION

The unique capability of block copolymers (BCPs) to self-assemble into fascinating nanostructures in the bulk state or in solution has attracted enormous attention in the past decades.<sup>1–7</sup> The size, architecture, and functionality of the resulting domains can be adjusted by controlling the block composition, molecular weight, and dispersity using controlled and living polymerization techniques.<sup>8–10</sup> As a result, numerous applications ranging from drug delivery, photonics, templates, and membranes have emerged.<sup>11–14</sup> In the field of membranes, BCPs have attracted enormous attention.<sup>15–19</sup> For industrially relevant applications as asymmetric copolymer membranes, the so-called non-solvent-induced phase separation (NIPS) process—also called “phase inversion”—is the most important process.<sup>20</sup> Thereby a concentrated polymer solution is casted on a macroporous support and immersed in a nonsolvent bath. The solvent–nonsolvent exchange leads to phase separation forming a selective layer on the top of the

polymer film. In the case of a BCP, the combination of self-assembly and the NIPS process (SNIPS) leads to integral asymmetric membranes having an isoporous layer. This easy-scalable technique was first described with polystyrene-*block*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP)<sup>21</sup> and has been extensively investigated to understand the porous membrane formation mechanism.<sup>18,22–24</sup> For most examples, the matrix of the membrane consisted of PS as the major component, whereas the functional and more polar P4VP segment formed the cylindrical domains and the pores, respectively. Besides P4VP, a lot of other functional polymers have been used for BCP membranes so far.<sup>17,25</sup> In a previous publication, our group prepared poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) as the functional block segment featuring pendant hydroxyl function-

Received: January 2, 2019

Revised: March 17, 2019

Published: March 27, 2019



alities. As a result, isoporous BCP membranes with high water flux in aqueous systems were accessible.<sup>26</sup> As another example, poly(glyceryl methacrylate) (PGMA) as a functional block segment has been reported by Saleem et al.<sup>27</sup> Moreover, the so-called stimuli-responsive polymers, which have functionalities that can be addressed by external triggers, are interesting for smart membranes.<sup>28–30</sup> Upon application of an external trigger, the functional polymer chains are capable of undergoing a conformational change, e.g., from a collapsed to a stretched state. For example, the pH-responsive P4VP<sup>31–33</sup> and poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMAEMA),<sup>34</sup> as well as temperature-responsive poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPAM),<sup>35</sup> have been advantageously used to control the pore diameter and thus the water flux as well as the molecular weight cutoff. Moreover, redox-responsive membranes were obtained by functionalization of PHEMA with switchable organometallic moieties.<sup>36</sup> A lot of effort has been carried out for postmodifying the hydrophilic block segment to widen the applications and switching capabilities of BCP membranes.<sup>37–39</sup> For example, Abetz and co-workers reported the successful coating of a PS-*b*-P4VP membrane with a polydopamine-based layer.<sup>35,40</sup> Subsequent click chemistry for the introduction of e.g. a zwitterionic compound improved the antifouling properties rendering a reduced adsorption of peptides of the membrane.<sup>41</sup> To further functionalize the pores of the membrane, an ATRP initiator was covalently attached to the polymerization of HEMA inside the pores.<sup>42</sup> Very recently, the Peinemann group showed the incorporation of  $\alpha$ -helical polypeptides leading to a featherlike surface structure.<sup>43</sup> The efficient rejection of a negatively charged dye and globular molecules was also demonstrated, while permeation of a neutral dye and amino acids became possible. To the best of our knowledge, the introduction of primary amines as part of the polar block segment has not been reported yet. The amine moiety would enable convenient approaches for subsequent pore modification for a large variety of applications in the field of (selective) separation and sensors. Within this study, the synthesis of amine-containing BCPs based on PS-*b*-PHEMA and convenient postmodification of the polar PHEMA-block segment are reported for the first time. The amine-containing BCPs were used for the fabrication of integral asymmetric membranes by application of the SNIPS process. The obtained BCPs were characterized with respect to constitution, molar mass, and successful modification by SEC, <sup>1</sup>H solution NMR, and <sup>15</sup>N solid state NMR spectroscopy showing the potential of the herein-described synthesis strategy. The amine-containing membranes were studied by SEM and pH-dependent water flux measurements. The potential of the presented novel BCP membranes is emphasized by convenient postmodification strategies for the incorporation of amino acid (glycine) and small peptides.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Reagents.** All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar (Haverhill, MA), Sigma-Aldrich (St. Louis, MO), Fisher Scientific (Hampton, NH), and ABCR (Karlsruhe, Germany) and used as received unless otherwise stated. Deuterated solvents were purchased from Sigma-Aldrich. Tetrahydrofuran (THF) was distilled from sodium/benzophenone prior to the addition of 1,1-diphenylethylene (DPE) and *n*-butyllithium (*n*-BuLi) followed by a distillation under reduced pressure (cryo-transfer). Prior to use in the anionic polymerization, the monomers styrene and HEMA-TMS were distilled over CaH<sub>2</sub> and triethylaluminum (25 wt % solution in hexane) and stored in a glovebox at −18 °C. Lithium chloride (LiCl)

was suspended in freshly distilled THF and treated with *sec*-butyllithium (*s*-BuLi). After removal of the THF in a vacuum, the ampule was carefully heated under high vacuum, refilled with nitrogen, and then stored in a glovebox. All syntheses were performed under an atmosphere of argon or nitrogen using Schlenk techniques or a glovebox equipped with a Coldwell apparatus. For the synthesized and discussed block copolymers, the subscripts denote the weight fractions in % and the superscript describes the corresponding number-average molecular weight of the block copolymer in kg mol<sup>−1</sup>. The synthesis of PS-*b*-PHEMA by means of sequential anionic polymerization was performed according to a previous report.<sup>26</sup>

**Instrumentation.** Solution NMR spectra were recorded with a Bruker DRX 500 NMR or with a Bruker AR 300 spectrometer (Billerica, MA) working at 500 or 300 MHz (<sup>1</sup>H NMR). NMR chemical shifts are referenced relative to tetramethylsilane.

Standard size-exclusion chromatography (SEC) was performed with a system composed of a 1260 IsoPump (G1310B, Agilent Technologies, Santa Clara, CA), a 1260 VW detector (G1314F) at 254 nm (Agilent Technologies), a 1260 RI detector (G1362A) at 35 °C (Agilent Technologies), and DMF (with LiBr, 3 g L<sup>−1</sup>) as the mobile phase (flow rate 1 mL min<sup>−1</sup>) on a GRAM column set for DMF (at 50 °C) from PSS (Polymer Standard Service, Mainz, Germany) (GRAM 30, GRAM 1000, and GRAM 1000). Calibration was performed using PMMA or PS standards for the DMF SEC setup (from PSS, Mainz, Germany). Samples were measured with concentrations between 1 and 3 mg mL<sup>−1</sup>. For data acquisition and evaluation of the measurements, PSS WinGPC UniChrom 8.2 was used.

Transmission electron microscopy (TEM) experiments were performed using a Zeiss EM 10 electron microscope (Oberkochen, Germany) operating at 60 kV with a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle, Morrenweis, Germany) in bright-field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP software from TRS.

Water flux measurements were performed using a Merck Amicon stirred cell (Darmstadt, Germany, Model 8010, 10 mL) at a constant pressure of 1.0 bar with distilled water. The cell has a filtration area of 4.91 cm<sup>2</sup>, and the membrane diameter was 2.5 cm.

For scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS), a FEI/Philips XL30 FEG (Philips, Amsterdam, The Netherlands) with accelerating voltages between 5 and 30 kV was used. The SEM samples were coated with gold for 100 s at 30 mA using a Quorum Q300T D sputter coater (Lewes, UK).

<sup>15</sup>N CP MAS solid state NMR measurements were performed at room temperature on a Bruker AVANCE II+ 400 spectrometer (Karlsruhe, Germany) corresponding to a frequency of 400.13 MHz for <sup>1</sup>H and 40.56 MHz for <sup>15</sup>N employing a Bruker 4 mm double-resonance probe. Spectra were recorded with a contact time of 4.75 ms for <sup>15</sup>N employing a recycle delay of 2 s. Protons were decoupled during data acquisition employing the two pulse phase modulation 20 decoupling sequence.<sup>44</sup> Referencing was performed with respect to ammonium chloride (NH<sub>4</sub>Cl) (0 ppm) employing glycine (33.7 ppm) as external standard.

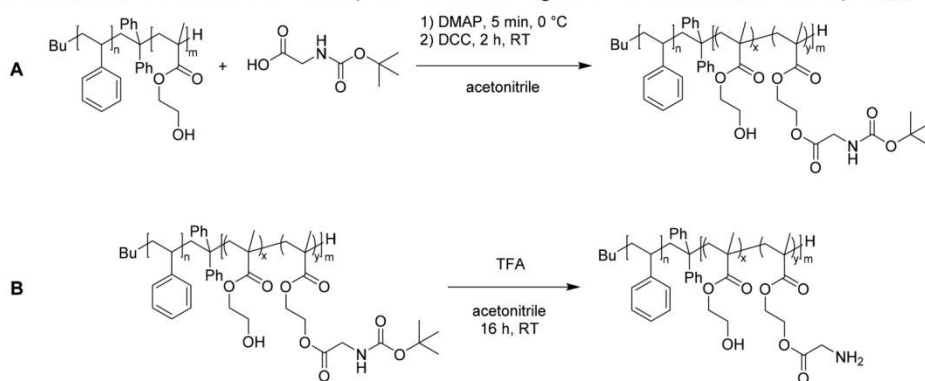
Reversed phase high-performance liquid chromatography (RP-HPLC; Milford, MA) was conducted using a Waters HPLC setup consisting of a Waters Alliance e2695 equipped with a Nucleosil 100-5 C18 column from Macerey-Nagel (5  $\mu$ m, 100 Å) and a Waters 2998 PDA detector at 214 nm. The eluent system for the HPLC system comprised eluent A (0.1% aqueous TFA) and eluent B (99.9% acetonitrile containing 0.1% TFA).

ESI (electron spray ionization) mass spectra were recorded with a Bruker Esquire-LC (Billerica, MA) mass spectrometer at the service department of the TU Darmstadt.

Atomic force microscopy (AFM) was performed using a Dimension Icon atomic force microscope (Bruker AXS, Santa Barbara, CA) and Scanasyt Fluid+ cantilevers (nominal tip radius *r* = 2 nm) purchased from the same company. The topography measurements of the films were accomplished in the dry state as well as in water using the PeakForce tapping mode. The inverse optical



**Scheme 1.** (A) Steglich Esterification of PS-*b*-PHEMA with GlyBOC in Acetonitrile for the Preparation of a Statistically GlyBOC-Functionalized PHEMA Block Segment; (B) Synthetic Route for the Conversion of the BOC-Protected BCP with Trifluoroacetic Acid (TFA) To Obtain the Primary Amine Containing PS-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyNH<sub>2</sub>))<sup>a</sup>



<sup>a</sup>*N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) was used as the coupling agent, 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP) as the base, and acetonitrile as the solvent. RT refers to room temperature.

lever sensitivity (iOLS) of the cantilever was calibrated by pressing the tip against the surface of a stiff sapphire standard and measuring the laser deflection on the photodiode versus the *z*-piezo motion. On the basis of the value of the iOLS and by applying the thermal noise method,<sup>45</sup> we obtained a spring constant of the cantilever  $k = 1.1 \text{ N m}^{-1}$ . The films were first measured in the dry state and then immersed into water to acquire images in the swollen state (~1 h after immersion). As reference, AFM images of the same sample taken in the dry state were obtained ~18 h after flushing the sample thoroughly with deionized water and gently drying it by a nitrogen stream. Topography images (512 × 512 pixels) were second order flattened to remove sample tilt and to correct for thermal drift that occurred during the image acquisition. The driving frequency of the sinusoidal excitation was set to 2 kHz, the oscillation amplitude to 300 nm, and the scan rate to 1 Hz. The maximum force exerted to the sample during each oscillation cycle was controlled by the topography feedback and set to  $F_{\text{max}} = 1 \text{ nN}$ .

Bright-field and fluorescent images were performed using a Leica TCS SP8 confocal laser scanning microscope (CLSM, Leica Microsystems CMS GmbH, Mannheim, Germany) with an HC PL APO CS2 63x/1.29 WATER objective. Bright-field and fluorescent images were recorded by using a 488 nm laser for excitation. FITC emission was detected between 500 and 570 nm using a Leica HyD detector.

**Synthesis of <sup>15</sup>N-Glycine-BOC.** According to the literature,<sup>46</sup> 133 mg (1.77 mmol, 1.00 equiv) of <sup>15</sup>N-glycine was dissolved in 6.5 mL of dioxane and 6.5 mL of an aqueous 0.4 M sodium hydroxide (2.66 mmol, 1.50 equiv) solution. 580 mg (2.66 mmol, 1.50 equiv) of di-*tert*-butyl dicarbonate (BOC anhydride) was dissolved in 3 mL of dioxane and slowly added to the glycine solution at 0 °C. After 2 h the ice bath was removed, and the reaction was stirred overnight. Dioxane was removed under reduced pressure. The resulting mixture was acidified with saturated potassium bisulfate (KHSO<sub>4</sub>), and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 × 50 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate. After evaporation of the solvent and crystallization in the freezer the product was obtained as a white powder (yield: 264 mg, 85%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, 300 K, CHCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 1.46 (s, 9-H<sub>c</sub>), 3.96 (s, 2-H<sub>a</sub>), 10.16 (s, 1-H<sub>COOH</sub>).

**Functionalization of PS-*b*-PHEMA with Glycine-BOC (PS-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyBOC))).** 1.00 equiv (corresponding to available OH groups) of the block copolymer PS<sub>78</sub>-*b*-PHEMA<sub>22</sub><sup>100</sup>, 0.50 equiv of glycine-BOC, 0.05 equiv of 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP), and 35 mL acetonitrile were combined under inert atmosphere. After 10 min of slow stirring 0.40 equiv of *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) was added at 0 °C, and the suspension was stirred for 2 h at room temperature. After filtration

and washing with water and methanol the functionalized BCP was dried under reduced pressure at 40 °C (yield: 91%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, 300 K, py-*d*<sub>5</sub>,  $\delta$  in ppm): 1.0–2.6 (m, polymer backbone), 1.5 (s, 2-H<sub>c</sub>), 4.1 (m, 2-H<sub>b</sub>), 4.4 (m, 8-H<sub>a,c,d</sub>), 6.5 (s, OH), 6.6–7.5 (m, 5-H<sub>PS</sub>).

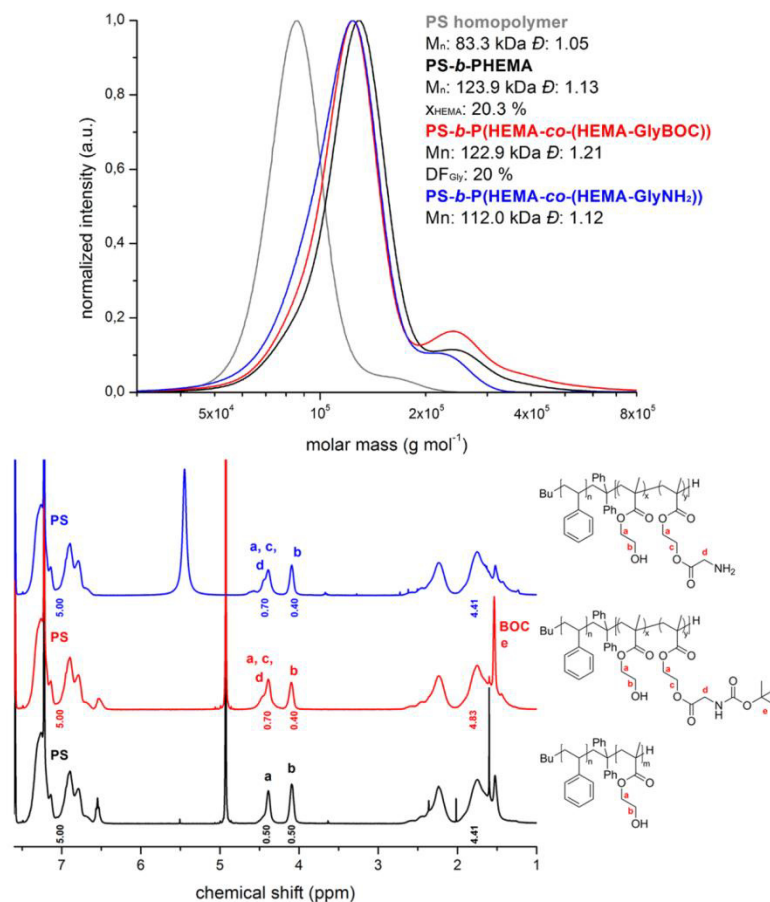
**Cleavage of BOC-Group of PS-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyNH<sub>2</sub>)).** 1 g of PS<sub>75</sub>-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyBOC))<sub>25</sub><sup>104</sup> was suspended in 32 mL of acetonitrile and cooled to 0 °C. 8 mL of a 95 wt % trifluoroacetic acid (TFA) solution (hydrolyzed with 5 wt % water) was slowly added. The suspension was stirred for 16 h at room temperature. After filtration and washing with water the deprotected BCP was dried under reduced pressure at 40 °C (yield: 98%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, 300 K, py-*d*<sub>5</sub>,  $\delta$  in ppm): 1.0–2.6 (m, polymer backbone), 4.1 (m, 2-H<sub>b</sub>), 4.4 (m, 6-H<sub>a,c</sub>), 4.5 (m, 2-H<sub>d</sub>), 5.5 (s, H<sub>2</sub>O of py-*d*<sub>5</sub>, OH and NH<sub>2</sub>), 6.6–7.5 (m, 5-H<sub>PS</sub>).

**Membrane Formation via SNIPS Process.** The BCP (PS<sub>74</sub>-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyNH<sub>2</sub>)))<sub>26</sub><sup>112</sup>, 480 mg and 2 mg (0.1 wt %) of lithium chloride (LiCl) were dissolved in tetrahydrofuran (THF), *N,N*-dimethylformamide (DMF), and dioxane (DOX) (960 mg/480 mg/480 mg, i.e., 2/1/1 with respect to weight), resulting in a 20 wt % BCP solution. The solution was casted on a THF-soaked paper sheet (prepared as described elsewhere<sup>26</sup>) with a doctor blade having a blade gap of 200  $\mu\text{m}$ . After a certain evaporation time—typically in between 5 and 15 s—the polymer film was immersed into a water bath. The room temperature was 22 °C, and the relative humidity was between 30% and 40%. After 30 min in water, the polymer films were exposed to air for drying for 4 h followed by drying under reduced pressure at 40 °C for 12 h. Prior to water flux measurements, the membrane was placed in water overnight for swelling.

**Peptide Synthesis (Pep1 and Pep2).** Peptide synthesis was performed according to an adapted synthesis from the literature.<sup>47,48</sup> Predried chlorotriyl resin (1.00 equiv, maximum loading 1.52 mmol g<sup>-1</sup>) was swollen in DMF for 30 min. The resin was preactivated with a *N,N*-diisopropylethylamine (DIEA)/DMF mixture (v/v = 1/7) for 60 min.

Each amino acid coupling was performed twice before fluorenylmethyloxycarbonyl chloride (Fmoc) cleavage. A coupling time of 30 min was used for each coupling step. The first amino acid was coupled to the activated resin using 2 equiv of the Fmoc amino acid dissolved in 12 mL of DMF per gram of amino acid. From the second coupling onward, additionally 1.96 equiv of 1-[bis(dimethylamino)methylene]-1*H*-1,2,3-triazolo[4,5-*b*]pyridinium 3-oxide hexafluorophosphate (HATU) and 4 equiv of DIEA were added to the coupling solution. After each coupling step the resin was washed four times with DMF.





**Figure 1.** Top: molar mass distribution as obtained by SEC in DMF/LiBr for the PS precursor (gray), PS<sub>76</sub>-*b*-PHEMA<sub>24</sub><sup>110</sup> (black), and glycine-functionalized BCPs PS<sub>72</sub>-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyBOC))<sub>28</sub><sup>116</sup> (red) and PS<sub>74</sub>-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyNH<sub>2</sub>))<sub>26</sub><sup>112</sup> (blue). Bottom: <sup>1</sup>H NMR spectra of PS<sub>76</sub>-*b*-PHEMA<sub>24</sub><sup>110</sup> (black), PS<sub>72</sub>-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyBOC))<sub>28</sub><sup>116</sup> (red), and PS<sub>74</sub>-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyNH<sub>2</sub>))<sub>26</sub><sup>112</sup> (blue) measured in pyridine-*d*<sub>5</sub>.

Fmoc deprotection was performed two times after each amino acid double coupling with a solution of 20% (v/v) piperidine in DMF for 5 and 15 min. After the second deprotection step, the resin was washed six times with DMF.

Before peptide cleavage the loaded resin was washed six times with dichloromethane (DCM) and dried overnight under high vacuum. For cleavage 1 mL of cleavage solution (95% TFA/anisole/triisopropylsilane = 9.5/2.5/2.5 (v/v/v) per 0.1 g of resin was used over the cleavage time of 3 h. The peptide was precipitated in cold methyl *tert*-butyl ether (MTBE), followed by an incubation at  $-20^{\circ}\text{C}$  for 30 min. The precipitated peptide was washed once with MTBE and once with diethyl ether to give the final peptide.

**Membrane Postmodification.** Postmodification with Fluorescent Dyes. The BCP membrane was placed in ethanol and after 30 min a solution of fluorescein isothiocyanate (FITC) or ninhydrin in ethanol (2 mg mL<sup>-1</sup>) was added. After 6 h the membrane was washed with ethanol and water. The membrane was dried under reduced pressure at 40 °C.

**Functionalization of Block Copolymers and Pore Interfaces with Peptides.** 60 mg (1.0 equiv corresponding to the  $\text{NH}_2$  groups) of the amine-modified PS-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyNH-CH<sub>2</sub>))<sub>23</sub><sup>102</sup>, 27.7 mg (2.4 equiv) of HATU, 6.4 mg (1.2 equiv) of glycine-BOC (or peptide 1 or 2, respectively), and 9 mL of acetonitrile were combined under an inert atmosphere. After 10 min of slow stirring, 8.9 mg (2.4 equiv) of DMAP was added at room temperature, and the suspension was stirred for 16 h. After filtration and washing with water the

functionalized BCP was dried under reduced pressure at 40 °C. Deprotection of BOC was achieved with the protocol described above.

## ■ RESULTS AND DISCUSSION

**Polymer Functionalization and Characterization.** The amphiphilic block copolymer (BCP), polystyrene-*block*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PS-*b*-PHEMA), was synthesized by sequential anionic polymerization as described in a previous work.<sup>26</sup> The synthesized PS-*b*-PHEMAs were analyzed by SEC measurements in DMF/LiBr and via <sup>1</sup>H NMR spectroscopy in pyridine-*d*<sub>5</sub>. The corresponding spectra can be found in [Figures S1 and S2](#), respectively. The obtained BCPs had molar masses up to 125 kg mol<sup>-1</sup> and a PHEMA content between 18 and 22 mol %. The dispersity index values, *D*, ranged from 1.08 to 1.13, indicating the excellent control over the anionic polymerization. The hydroxyl moieties of the BCPs were functionalized with amino acids, e.g., glycine (Gly), to obtain primary amine groups as part of the PHEMA side chains, as given in [Scheme 1A](#). To functionalize the PHEMA segment and to avoid side reactions, *tert*-butoxycarbonyl (BOC)-protected GlyBOC was used. Via a Steglich esterification protocol, the hydroxyl groups of PHEMA were capable of reacting with the carboxyl group of the GlyBOC to afford a

Table 1. Summarized Data of Synthesized PS-*b*-PHEMA and Glycine-Functionalized BCPs in This Study

block copolymer	$M_n^a$ (kg mol <sup>-1</sup> )	$M_w^a$ (kg mol <sup>-1</sup> )	$\bar{D}^b$	$x_{\text{HEMA}}^c$ (mol %)	$x_{\text{NH}_2}^c$ (mol %)	DF <sup>d</sup> (%)
PS <sub>75</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>25</sub> <sup>95</sup>	95.4	105.9	1.11	21.3	0.0	0
PS <sub>72</sub> - <i>b</i> -P(HEMA- <i>co</i> -(HEMA-GlyBOC)) <sub>28</sub> <sup>100</sup>	99.7	125.6	1.26	18.2	3.1	15
PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -P(HEMA- <i>co</i> -(HEMA-GlyNH <sub>2</sub> )) <sub>26</sub> <sup>97</sup>	97.0	124.1	1.28	18.2	3.1	15
PS <sub>76</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>24</sub> <sup>110</sup>	109.8	124.0	1.13	20.3	0.0	0
PS <sub>72</sub> - <i>b</i> -P(HEMA- <i>co</i> -(HEMA-GlyBOC)) <sub>28</sub> <sup>116</sup>	116.2	132.8	1.21	16.3	4.0	20
PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -P(HEMA- <i>co</i> -(HEMA-GlyNH <sub>2</sub> )) <sub>26</sub> <sup>112</sup>	112.1	125.5	1.12	16.3	4.0	20
PS <sub>77</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>23</sub> <sup>108</sup>	108.1	116.7	1.08	19.4	0.0	0
PS <sub>71</sub> - <i>b</i> -P(HEMA- <i>co</i> -(HEMA-GlyBOC)) <sub>29</sub> <sup>118</sup>	118.0	132.2	1.12	13.0	6.4 <sup>d</sup>	33
PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -P(HEMA- <i>co</i> -(HEMA-GlyNH <sub>2</sub> )) <sub>26</sub> <sup>112</sup>	111.7	126.2	1.13	13.0	6.4	33
PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -P(HEMA- <i>co</i> -(HEMA-GlyBOC)) <sub>26</sub> <sup>113</sup>	112.6	128.3	1.14	16.5	2.9 <sup>d</sup>	15
PS <sub>76</sub> - <i>b</i> -P(HEMA- <i>co</i> -(HEMA-GlyNH <sub>2</sub> )) <sub>24</sub> <sup>110</sup>	109.7	120.7	1.10	16.5	2.9	15
PS <sub>78</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>22</sub> <sup>100</sup>	100.2	109.2	1.09	18.7	0.0	0
PS <sub>75</sub> - <i>b</i> -P(HEMA- <i>co</i> -(HEMA-GlyBOC)) <sub>25</sub> <sup>104</sup>	104.3	129.3	1.24	15.9	2.8 <sup>d</sup>	15
PS <sub>77</sub> - <i>b</i> -P(HEMA- <i>co</i> -(HEMA-GlyNH <sub>2</sub> )) <sub>23</sub> <sup>102</sup>	101.7	120.0	1.18	15.9	2.8	15
PS <sub>78</sub> - <i>b</i> -P(HEMA- <i>co</i> -(HEMA-GlyBOC)) <sub>22</sub> <sup>110</sup>	111.0	128.8	1.16	11.2	7.5	40
PS <sub>75</sub> - <i>b</i> -P(HEMA- <i>co</i> -(HEMA-GlyNH <sub>2</sub> )) <sub>25</sub> <sup>104</sup>	104.1	116.6	1.12	11.2	7.5	40

<sup>a</sup>Molecular weight in kg mol<sup>-1</sup> determined by combination of SEC (vs PS standards, DMF/LiBr) of PS precursor using a RI detector and <sup>1</sup>H NMR measurement in pyridine-*d*<sub>5</sub> of BCP. <sup>b</sup> $\bar{D}$  values obtained by SEC measurement (PMMA standards, DMF/LiBr) of the BCP using a RI detector. <sup>c</sup>Amount of HEMA or glycine in BCP calculated by <sup>1</sup>H NMR measurements in pyridine-*d*<sub>5</sub>. <sup>d</sup>Degree of functionalization (DF) determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy measurements.

statistically GlyBOC-functionalized PHEMA block segment with PS as first block segment PS-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyBOC)). The polymer was purified as described in the Experimental Section.

Dependent on the equivalents of GlyBOC, the coupling agent *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), and the non-nucleophilic base 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP), different degrees of functionalization (DF) of GlyBOC were accessible ranging from 10 to 40 mol % GlyBOC with respect to the hydroxyl functionalities of the PHEMA segment. Higher DF up to 90 mol % of GlyBOC could be achieved (cf. Table S1), but for the intended preparation of BCP membranes using the SNIPS process, 40 mol % GlyBOC functionalization was applied. This finding emphasizes the efficacy for the herein described postmodification of PS-*b*-PHEMA, which was applied for the tailored and convenient design of amine-containing BCPs. As given in Scheme 1B, cleavage of the BOC group and formation of the primary amine-moieties were achieved under acidic conditions by using trifluoroacetic acid (TFA) (cf. Experimental Section). The deprotected BCPs were analyzed via SEC in DMF/LiBr and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy in pyridine-*d*<sub>5</sub>. As an example, the molecular weight distributions of PS<sub>74</sub>-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyNH<sub>2</sub>))<sub>26</sub><sup>112</sup>, as obtained by SEC measurement and the corresponding <sup>1</sup>H NMR spectrum, are given in Figure 1. The molar mass of the PS precursor was analyzed by SEC measurements in DMF/LiBr calibrated with PS as standards, while the molar mass of the corresponding PS-*b*-PHEMA BCPs as well as the glycine-functionalized BCP were calculated from the respective <sup>1</sup>H NMR spectra (Table 1). The dispersity index values,  $\bar{D}$ , of the BCPs were determined by SEC measurements in DMF/LiBr calibrated with PMMA as standards. It has to be mentioned that the obtained relative molar masses by SEC differed from the calculated molar masses, which are additionally compiled in Table 1. Upon functionalization with glycine, the hydrodynamic volume of the glycine-functionalized polymer is reduced compared to the pristine BCP, PS-*b*-PHEMA. Therefore, a smaller molar mass compared to the pristine BCP was obtained. It has to be

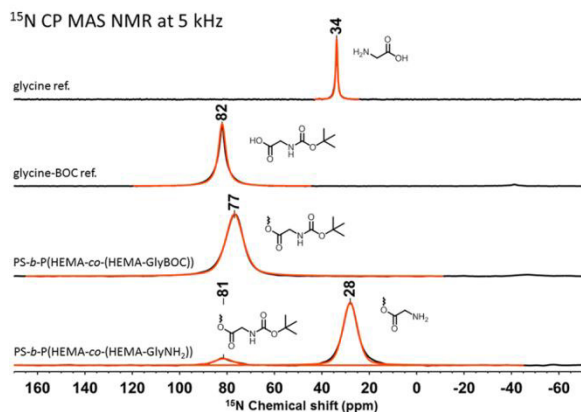
mentioned that upon functionalization, a less intense second molar mass distribution shifted toward higher molecular weights could be observed, which was probably a result of a small amount of coupling of polymer chains during the functionalization step or some present oxygen residues during the anionic polymerization. However, dispersity index values,  $\bar{D}$ , were determined to be smaller than 1.28, proving the excellent control over the anionic polymerization as well as the herein described postmodification protocols.

The composition of the BCP—designated as  $x_{\text{HEMA}}$  and  $x_{\text{NH}_2}$ —and the degree of functionalization (DF) of primary amines in the BCP were determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy (cf. Table 1). Upon functionalization of the PHEMA segment with GlyBOC, the peak arising from the -CH<sub>2</sub>OH (signal b, cf. inset of Figure 1) shifted from 4.1 to 4.4 ppm, indicating the successful functionalization with GlyBOC. The decrease in the integral of the peak at 4.1 ppm was quite useful to assess the amount of GlyBOC covalently attached to the pristine PS-*b*-PHEMA. Moreover, the signal for the BOC group (signal e) vanished after acidic treatment, indicating the full conversion into the corresponding BCP having primary amino groups. To validate our assumption, <sup>15</sup>N solid state NMR spectroscopy was carried out, as described in the following sections.

The compiled data of all relevant BCPs synthesized within this study are given in Table 1. For the synthesized and discussed BCPs, the subscripts denote the weight fractions in % and the superscript describes the corresponding molecular weight of the BCP in kg mol<sup>-1</sup>.

To confirm the formation of primary amines, <sup>15</sup>N solid state NMR spectroscopy was carried out. For this investigation, <sup>15</sup>N-labeled glycine was protected with BOC and—as discussed before—utilized within a Steglich esterification, followed by cleavage of the protecting group with TFA. The corresponding <sup>15</sup>N solid state NMR spectra after every step of functionalization for the corresponding BCPs are given in Figure 2. There, the primary amine of the pure glycine showed a distinct signal at 34 ppm, while the nitrogen signal of the BOC-protected glycine shifted to 82 ppm. After functionalization with GlyBOC, the BCP PS<sub>75</sub>-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-Gly-





**Figure 2.**  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR spectra at 5 kHz of pure  $^{15}\text{N}$  glycine,  $^{15}\text{N}$  glycine-BOC, and the functionalized BCPs  $\text{PS}_{75}\text{-}b\text{-P(HEMA-co-(HEMA-GlyBOC))}_{25}$ <sup>104</sup> and  $\text{PS}_{77}\text{-}b\text{-P(HEMA-co-(HEMA-GlyNH}_2\text{))}_{23}$ <sup>102</sup>. The corresponding deconvolution of the spectra is shown in orange.

BOC))<sub>25</sub><sup>104</sup> revealed a  $^{15}\text{N}$  signal broadening at 77 ppm due to the polymeric character. The successful formation of primary amines after BOC group cleavage was evidenced by the shift of the  $^{15}\text{N}$  signal to 28 ppm. A second—but much less intense signal—could be observed at 81 ppm, which originated from small amounts of residual BOC-protected amino acid as part of the BCP structure.

In summary, the results obtained by SEC,  $^1\text{H}$  NMR, and  $^{15}\text{N}$  solid state NMR measurements confirmed the successful modification of  $\text{PS-}b\text{-PHEMA}$  with the amino acid glycine, which led to BCPs having primary amine functionalities. Noteworthy, the characterization of the prepared BCPs along with the well-defined molecular weight distribution is of utmost importance for the preparation of the primary amine-containing BCP integral asymmetric membranes and its properties, which will be described in the next sections.

**Postmodification of Amine-Containing Block Copolymers.** Within this study, the potential of the primary amine functionality is shown by solid state peptide synthesis to incorporate the amino acid glycine or peptides. The corresponding reaction scheme is given in Scheme 2.

$^1\text{H}$  solution NMR spectroscopy in pyridine- $d_5$  and  $^{15}\text{N}$  solid state NMR spectroscopy were employed to analyze the functionalized BCPs. The corresponding NMR spectra are shown in Figure 3.

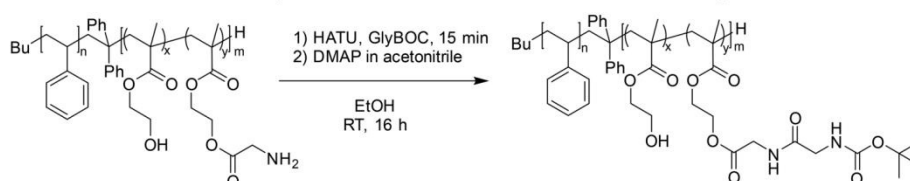
The increasing integral at 4.4 ppm of the BCP sample and the new distinct signal at 1.5 ppm indicated the successful incorporation of GlyBOC. Furthermore, within the  $^{15}\text{N}$  solid state NMR spectrum, the amine signal at 33 ppm vanished

completely, whereas a new signal at 104 ppm appeared. The latter signal could be assigned to an amide nitrogen. Thus, all the primary amine groups could be addressed for the BCP functionalization. Hydroxyl moieties—as part of the PHEMA side chains—were not affected during the functionalization. Furthermore, the peptide synthesis could be performed multiple times. In Figure S3, a stepwise peptide synthesis at the polymer side chain is given. For example, it was possible to synthesize three units of glycine directly onto the side chain of the polymer. In other words, we describe synthesis protocols that allow for the block-selective introduction of peptides, i.e., within the PHEMA block segment, which can be of use for the design of bottom-up preparation of grafted peptide side chains within the BCP architecture.

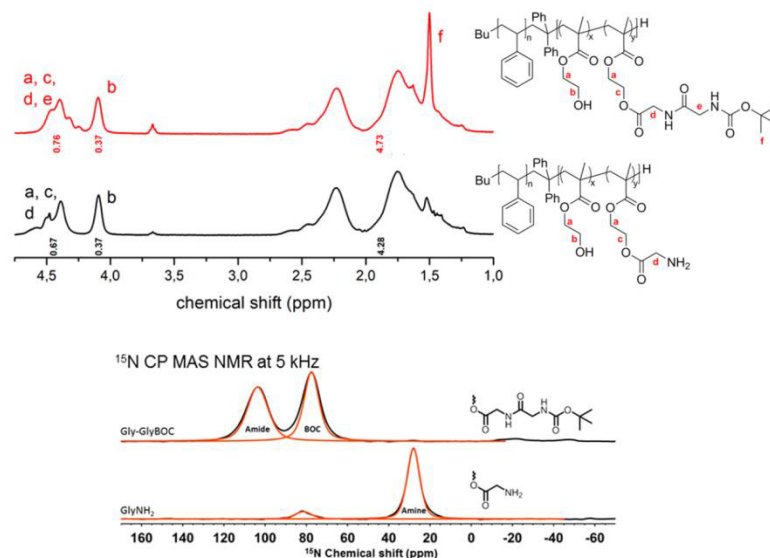
Besides a single amino acid, two peptides, e.g., a tetrapeptide (Acetyl-Gly-Pro-Hyp-Gly-COOH) and a pentapeptide (Acetyl-Gly-Pro-Gly-Gly-Gly-COOH) (for analysis see Figures S4 and S5), were incorporated onto the BCP by using the same synthetic approach (cf. Scheme 2). The successful incorporation was evidenced by  $^{15}\text{N}$  solid state NMR spectroscopy (see Figure S6). It was found that the incorporation of peptides was not quantitative, which was assumed to be due to steric effects. The use of the amino acid with a hydroxy group (hydroxyproline, Hyp) did not affect the functionalization and therefore demonstrates the efficient amine selective functionalization strategy. The stepwise peptide synthesis of amino acids and the incorporation of peptides on the side chain of the functionalized BCP were achieved as mentioned above. Within the next sections, the glycine-functionalized BCPs will be used for the preparation of integral asymmetric porous membranes for the first time.

**Self-Assembly and Non-Solvent-Induced Phase Separation Process.** The ability to form micelles is a crucial aspect for the generation of BCP-based membranes using the so-called SNIPS process. For micelle investigation, the BCPs with primary amine moieties were dissolved in a ternary solvent system consisting of tetrahydrofuran (THF),  $N,N$ -dimethylformamide (DMF), and dioxane (DOX) with a composition of 2/1/1 with respect to weight, which is a typical solvent system for the SNIPS process. The concentration of the micelle solutions was slowly decreased from 20 wt % (as a typical concentration for the casting solution) to the final concentration of 0.15 wt % preserving the micellar structure. One drop of the solution was casted on a carbon-coated copper grid followed by drying in ambient conditions. The formed micelles were investigated by transmission electron microscopy (TEM), and the corresponding images are given in Figure S7. As a result, spherical micelles having a diameter of  $46.1 \pm 4.2$  nm were obtained. The uniformity of the obtained BCP micelles reflected the uniform BCP structure, which again proved the feasibility of the described

**Scheme 2.** Functionalization of the Primary Amine of the BCP with the Amino Acid GlyBOC<sup>a</sup>



<sup>a</sup>HATU was used as the coupling agent, 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP) as the base, and ethanol as the solvent.

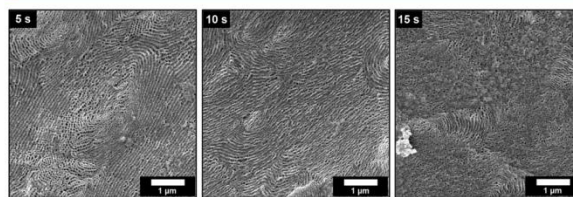


**Figure 3.** Top:  $^1\text{H}$  NMR measurement of  $\text{PS}_{77}\text{-}b\text{-P}(\text{HEMA-}co\text{-(HEMA-GlyNH}_2\text{)})_{23}^{102}$  and the GlyBOC-functionalized BCP in pyridine- $d_5$ . Bottom:  $^{15}\text{N}$  solid state NMR of  $\text{PS}_{77}\text{-}b\text{-P}(\text{HEMA-}co\text{-(HEMA-GlyNH}_2\text{)})_{23}^{102}$  and the GlyBOC-functionalized BCP. The corresponding deconvolution of the spectra is shown in orange.

synthesis protocol. After careful evaluation of the BCP composition and solubility parameters<sup>49,50</sup> (see Table S2) of the used solvent mixture, we assigned the core of the observed micelles to PS and the corona to the amine-functionalized PHEMA segment.

To the best of our knowledge, BCPs with primary amines as part of the side chain have not been used for BCP membrane formation. For this purpose, amine-containing  $\text{PS-}b\text{-P}(\text{HEMA-}co\text{-(HEMA-GlyNH}_2\text{)})$  was used to prepare integral asymmetric membranes using the SNIPS process. In general, this process features a variety of parameters for controlling the formation of an isoporous surface structure, comprising e.g. evaporation time, solvent system and its composition, salt additives, viscosity, and many more.<sup>18,23,51,52</sup> These parameters have to be found for every amphiphilic BCP system. For the novel amine-based BCPs presented here, a 18–20 wt % solution of the BCP diluted in the ternary solvent system THF/DMF/DOX with a composition of 2/1/1 with respect to weight was prepared. The viscous solution was casted by doctor-blading with a gap height of 200  $\mu\text{m}$  on top of a THF-soaked cellulose-based porous substrate. The cellulose substrate itself was prepared according to a previous work,<sup>26</sup> and it was shown to be advantageous for block segments having very polar functional groups such as hydroxyl moieties. THF and DOX can be considered to be more selective solvents for the PS block segments whereas DMF is more selective for the statistical  $\text{P}(\text{HEMA-}co\text{-(HEMA-GlyNH}_2\text{)})$  block segments because of its higher polarity.<sup>50,53</sup> Immediately after BCP film casting, mainly THF evaporated leading to an increase of concentration for the BCP at the surface, which induced microphase separation. This resulted in hexagonally ordered cylinders, where the matrix was composed of PS and the swollen cylinders of  $\text{P}(\text{HEMA-}co\text{-(HEMA-GlyNH}_2\text{)})$ . Upon phase inversion of the BCP film having DMF/DOX-swollen cylindrical domains in water, the cylinder-forming polymers precipitated leading to an open-porous BCP morphology.

The corresponding SEM results of the prepared membranes casted from a 18 wt % solution of  $\text{PS}_{74}\text{-}b\text{-P}(\text{HEMA-}co\text{-(HEMA-GlyNH}_2\text{)})_{26}^{112}$  are shown in Figure 4. The evaporation times were 5, 10, and 15 s.

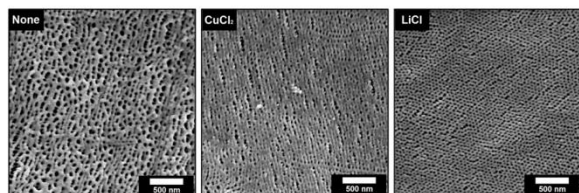


**Figure 4.** SEM images of topography of BCP membranes prepared of a 18 wt % of  $\text{PS}_{74}\text{-}b\text{-P}(\text{HEMA-}co\text{-(HEMA-GlyNH}_2\text{)})_{26}^{112}$  casted from a solvent mixture of THF/DMF/DOX (2/1/1 wt %). The evaporation times are given in the upper left corner of the photographs. The samples were coated with gold prior to SEM investigation.

As can be concluded from the SEM results, the evaporation time had a significant effect on the resulting pore structure.<sup>23</sup> An evaporation time of 5 s led to domains of ordered and porelike structures, but also domains without pores but with a more lamellae-like structure were visible. With longer evaporation times, the porelike structure vanished, and a lamellae structure was obtained exclusively. Finally, membranes casted with 15 s of solvent evaporation time resulted in a disordered pore structure. It is worthy to mention that these membranes were casted without any salts or other additives. Recent works by different research groups reported the effect of additives on the resulting pore order and formation of BCP membranes. For example, copper chloride ( $\text{CuCl}_2$ ),<sup>26</sup> copper acetate,<sup>23,52</sup> and magnesium acetate<sup>51</sup> were used as feasible additives to increase the viscosity of the BCP solution and for improving the quality of the pores with respect to uniformity. To optimize the pore formation within the amine-containing BCP membranes,  $\text{CuCl}_2$  as a complexing reagent and LiCl as a



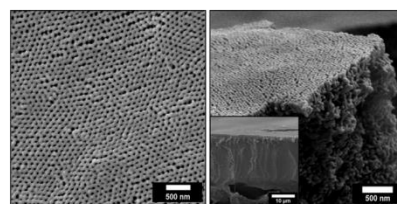
decomplexing reagent were added to our BCP solutions prior to the SNIPS process. In general, LiCl is a typical additive for size-exclusion chromatography of polar polymers. It breaks the formed hydrogen bonds and ensures separated polymer chains during measurement. For this experiment, the amount of BCP in the solution was kept at 20 wt %, and the evaporation time of the casted membranes was fixed with 10 s. The resulting topographies of the casted membranes using  $\text{CuCl}_2$  or LiCl are shown in Figure 5.



**Figure 5.** SEM images of BCP membranes prepared of a 20 wt %  $\text{PS}_{74}\text{-}b\text{-P}(\text{HEMA-co}(\text{HEMA-GlyNH}_2))_{26}^{112}$  casted from a solvent mixture of THF/DMF/DOX (2/1/1 wt %): (left) without use of additive, (middle) with 0.1 wt %  $\text{CuCl}_2$ , and (right) with 0.1 wt % LiCl. The evaporation time was 10 s. The samples were coated with gold prior to SEM investigation.

Compared to the previous findings, as shown in Figure 4, the increase of the amount of BCP and the resultant increase in the viscosity of the solution clearly improved the quality and number of pores. The porelike structure was dominant, and almost no lamellae-like structure was observed. Although the BCP membrane had many pores, their arrangement was highly disordered, and the pores sizes ( $42.6 \pm 17.9$  nm) were polydisperse. In contrast to this disordered structure, the addition of  $\text{CuCl}_2$  as the complexing reagent led to a more uniform structure with pore sizes of  $25.6 \pm 6.1$  nm. It can be concluded from the corresponding SEM image (Figure 5, middle) that the surface was not porous as a whole, but the residual pores were rather uniform in size. Interestingly, the membrane casted with LiCl as additive resulted in a hexagonal arrangement of pores with their sizes of  $19.0 \pm 3.7$  nm. This finding suggested that using LiCl as the decomplexing additive was advantageous for constructing amine-containing BCP membrane with highly ordered pore arrangement. Nevertheless, some defects resulting from the interconnection of two or more pores merging into larger ones could also be observed. The membrane casted with LiCl as additive was further investigated by SEM. A highly enlarged view and the cross section of the amine-based membrane with LiCl as additive are shown in Figure 6.

The cross section revealed that besides the pores at the surface, the vertically aligned porous cylinders from the surface are connected with the disordered porous interior of the membrane. The cylinders at the surface had a length of  $106 \pm 10$  nm. In general, this open porous structure based on the cylindrical BCP domains is feasible for ultrafiltration processes based on BCP membranes.<sup>21</sup> Compared to the isoporous layer at the top of the membrane, the underlying pores and caverns render a disordered porous network, resulting from the spinodal decomposition during phase inversion.<sup>18</sup> The dried membrane showed a thickness of  $\sim 30$   $\mu\text{m}$  as evidenced by SEM measurements (Figure 6). To verify that solvent treatment, casting, and drying of the membranes during the preparation of the BCP membranes did not alter the primary



**Figure 6.** SEM images of BCP membranes prepared of a 20 wt %  $\text{PS}_{74}\text{-}b\text{-P}(\text{HEMA-co}(\text{HEMA-GlyNH}_2))_{26}^{112}$  casted from a solvent mixture of THF/DMF/DOX (2/1/1 wt %) with 0.1 wt % LiCl at 10 s evaporation time. On the left side is the surface at higher magnification, and on the right side is the cross section near the surface of the membrane. The inset in the right image shows the cross section of the whole membrane. The samples were coated with gold prior to SEM investigation.

amine functionalities,  $^{15}\text{N}$  solid state NMR for the final membrane was again conducted (see Figure S8). The obtained NMR spectra confirmed that each of the above-mentioned steps during the SNIPS process had no influence on the primary amine group, which was essential for the ensuing investigations within the present work.

The herein reported isoporous BCP membranes based on primary amine-functionalized BCPs were subjected to pH-dependent water flux measurements and to postmodification protocols by using fluorescent dyes, amino acids, and peptides, as described in the following.

**Water Flux Measurement and Postmodification of the BCP Amine-Containing Membrane.** The amino acid glycine can be protonated at pH values lower than 2.<sup>54</sup> Upon protonation, the amine moieties have a positive charge, and thus repulsion of the polymer segments is expected along with an increased solubility of the polymer in water. Accordingly, the glycine ester is expected to be deprotonated at pH values lower than 8, and thus the polymer chains are expected to collapse.<sup>55</sup> Therefore, the primary amine-containing BCP membranes were subjected to water flux measurements after they were treated with aqueous solutions of hydrochloric acid at pH 1.2 or those of sodium dicarbonate at pH 8.2. The water flux was measured 30 min after the pressure of 1.0 bar was applied for at least 30 min. These experiments ensured complete swelling behavior of the membrane. The results for the obtained water fluxes are summarized in Table 2.

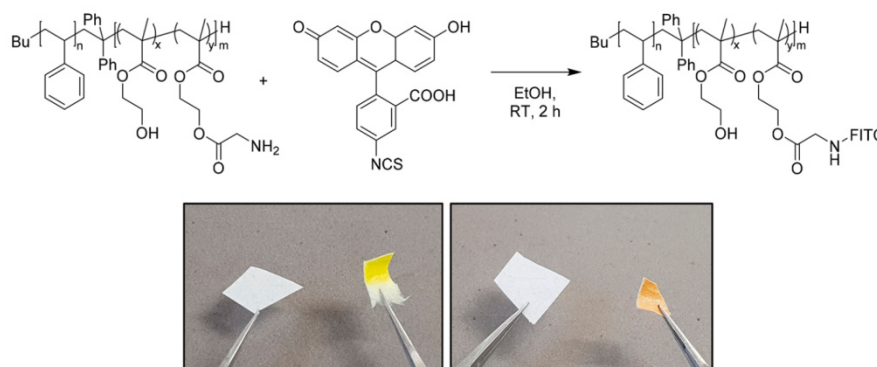
**Table 2. Water Flux at Different pH Values of the Primary Amine-Containing BCP Membrane for  $\text{PS}_{75}\text{-}b\text{-P}(\text{HEMA-co}(\text{HEMA-GlyNH}_2))_{25}^{104}$  <sup>a</sup>**

cycle	condition	water flux ( $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ )	water flux (%)
1	pH 8.2	$262 \pm 18$	100
1	pH 1.2	$158 \pm 29$	60
2	pH 8.2	$253 \pm 11$	97
2	pH 1.2	$168 \pm 13$	64

<sup>a</sup>The applied pressure was constant at 1.0 bar.

Based on these results compiled in Table 2, the water flux was proven to be dependent on the pH value. The highest water flux ( $262 \pm 18 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ) was measured after treating the BCP membranes with slightly basic conditions (pH = 8.2). On the other hand, the BCP membrane treated in acidic conditions showed a decreased water flux value ( $158 \pm 29 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ). The decrease of the water flux upon





**Figure 7.** Top: reaction scheme for the functionalization of the amine-based BCPs with a fluorescent dye, here FITC. Bottom: photographs after functionalization of pieces of the PS-*b*-PHEMA membrane and a PS-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyNH<sub>2</sub>)) membrane with (a) FITC and (b) ninhydrin. The primary amine containing membrane is on the right side of the pictures.

protonation of the amine moieties was determined to be 40%, which is in good agreement taking the swelling capability of the pH-responsive polymer into account. The swelling of the amine-containing block segment led to pore closing, which indicates the good accessibility of the polar segment at the inner surface of the pore wall. Noteworthy, after adjusting the pH to 8.2, the water flux increased back to the original water flux value reflecting the excellent reversibility of the pore opening and closing mechanism. The pH value change was repeated two times, and the obtained water flux values were found to be of the same order as observed for the first switching cycle (Table 2). Higher pH values led to a cross-linking of the membrane because of the increased nucleophilicity of the amine groups. Therefore, a change to the previous pH value did not lead to the previously obtained water flux values. To gain further insights into the swelling capability of the BCP membrane, atomic force microscopy (AFM) measurements of the membrane in air and in water were performed, revealing a swelling of the membrane (Figure S9).

The results on water flux measurements and switching capabilities suggested that the pore surface of the membrane was formed by the polar P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyNH<sub>2</sub>)) block segment of the BCP and that the primary amine groups can be addressed by changing the pH value of the solution.

For chemical postmodification, a reaction of the primary amine groups with fluorescent molecules, amino acids, and peptides was conducted. The dye molecules were fluorescein isothiocyanate (FITC) and ninhydrin, which are known as selective labeling reagents for fluorescent and optical detection of primary amine groups.<sup>56–58</sup> The functionalization of the primary amine of the BCP membrane by using these dyes was performed in the solid state without the use of any coupling agent or base. After functionalization, the membrane was washed with ethanol and water to remove physically adsorbed dye molecules. Figure 7 shows the reaction scheme of the BCP with FITC and the corresponding photographs after functionalization of a pure PS-*b*-PHEMA membrane (blank sample) and a PS-*b*-P(HEMA-*co*-(HEMA-GlyNH<sub>2</sub>)) membrane.

The change of color proved that the amine-containing BCP membrane was capable of reacting readily with these molecules, while the color of the PS-*b*-PHEMA membrane as blank sample remained unchanged due to the absence of primary amine groups.

Fluorescence confocal microscopy of the FITC-functionalized BCP membrane was performed to further investigate the membrane structure and to substantiate the successful post-SNIPS modification on the BCP membranes. As depicted in Figure S10, the surface of the membrane was fluorescent as a whole. Fluorescence bleaching of a small part of the sample led to a loss of fluorescence whereas the nonbleached surrounding area kept fluorescent.<sup>59</sup> As additionally shown in Figure S11, a layer-by-layer analysis was carried out, and it was found that the paper substrate itself was not fluorescent whereas the membrane layer on the paper substrate was clearly fluorescent. This finding again confirmed the amine-selective incorporation of FITC into the BCP membrane structure.

The solid state postmodification strategy using HATU as coupling agent was mentioned before (cf. Scheme 2). This feasible protocol was applied to directly functionalize the casted amine-containing BCP membranes with the amino acid glycine. For <sup>1</sup>H NMR spectroscopy analysis, the membrane was again dissolved in pyridine-*d*<sub>5</sub>. The corresponding spectrum is given in Figure S12. It can be seen that GlyBOC was successfully functionalized onto the primary amine of the BCP membrane. SEM images of the membranes prior to and after functionalization revealed that the topography of the membrane was preserved during the functionalization step (Figure S13). A reduced pore diameter of 17.8 ± 5.4 nm and only a few structural defects were observed, which confirmed that the BCP membrane was not altered during the direct postmodification. The described amine-based BCP membranes and the associated postmodification strategies will pave the way to novel functional BCP membranes with amino acid and peptide functionalities.

## CONCLUSION

In conclusion, we presented an efficient strategy for functionalizing the amphiphilic block copolymer (BCP) polystyrene-*block*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PS-*b*-PHEMA) with the amino acid glycine for the preparation of primary amine-containing BCPs. SEC and <sup>1</sup>H solution NMR measurements were conducted for these novel polymers, proving the success of the convenient synthesis approach. The low dispersity index values, *D*, of around 1.10–1.28 for the functionalized BCPs reflected the excellent control over the functionalization steps and the convenient introduction of adjustable amine contents ranging between 15 and 40% within

the PHEMA block segment. The presence of primary amines was also evidenced by  $^{15}\text{N}$  solid state NMR spectroscopy. For the first time, primary amine-containing BCPs were used for the application of the self-assembly and non-solvent-induced phase separation (SNIPS) process generating integral asymmetric membranes. Because of the variation of different process parameters, e.g., evaporation time, amount of BCP in casting solution, and use of additives, the topography of the membrane was optimized, and a hexagonal arrangement of pores with a diameter of 19 nm was achieved. The addition of LiCl led to the best results with respect to pore uniformity and overall membrane quality. The pH-dependent water flux measurements revealed that, upon acid treatment, the flux was reduced by 40% in comparison to slightly basic conditions. As a highlight, the primary amine group was exploited for stepwise peptide synthesis to obtain a tripeptide (Gly-Gly-Gly) within the PHEMA side chain of the BCP structure. Moreover, also the incorporation of presynthesized peptides and fluorescent dyes was successfully demonstrated without altering the pristine pore order of the BCP membrane. Based on the convenient bottom-up BCP synthesis and the postmodification protocol, these amine-containing BCP membranes will bridge the gap between BCP membranes and functional membranes in biological systems. The presented novel materials will pave the way for new ultrafiltration membranes with tailored functionalities and sensing capabilities.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: [10.1021/acs.macromol.8b02758](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02758).

Additional data on SEC measurements, NMR spectra, HPLC chromatograms, mass spectra, solid state NMR spectra, TEM images, AFM results, fluorescence confocal microscopy images, and SEM results (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail [m.gallei@mc.tu-darmstadt.de](mailto:m.gallei@mc.tu-darmstadt.de).

### ORCID

Christian Dietz: 0000-0002-4134-7516

Alesia A. Tietze: 0000-0002-9281-548X

Gerd Buntkowsky: 0000-0003-1304-9762

Markus Gallei: 0000-0002-3740-5197

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge support in the frame of the LOEWE project iNAPO by the Hessen State Ministry of Higher Education, Research and the Arts. M.G. acknowledges financial support by the German Research Foundation (DFG GA2169-7/1). The authors thank Marcel Krausse and Dr. Tobias Meckel of the group of Prof. Markus Biesalski (Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry Department, TU Darmstadt) for their analytical support. G.B. gratefully acknowledges financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft FOR 1583 under Contract Bu 911-18/2.

## ■ REFERENCES

- (1) Bates, C. M.; Bates, F. S. 50th Anniversary Perspective: Block Polymers - Pure Potential. *Macromolecules* **2017**, *50* (1), 3–22.
- (2) Stefík, M.; Guldin, S.; Vignolini, S.; Wiesner, U.; Steiner, U. Block copolymer self-assembly for nanophotonics. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (15), 5076–5091.
- (3) Mai, Y.; Eisenberg, A. Self-assembly of block copolymers. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (18), 5969–5985.
- (4) Brendel, J. C.; Schacher, F. H. Block Copolymer Self Assembly in Solution—Quo Vadis? *Chem. - Asian J.* **2018**, *13* (3), 230–239.
- (5) Förster, S.; Plantenberg, T. From self organizing polymers to nanohybrid and biomaterials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41* (5), 688–714.
- (6) Goldacker, T.; Abetz, V.; Stadler, R.; Erukhimovich, I.; Leibler, L. Non-centrosymmetric superlattices in block copolymer blends. *Nature* **1999**, *398* (6723), 137.
- (7) Elbs, H.; Fukunaga, K.; Stadler, R.; Sauer, G.; Magerle, R.; Krausch, G. Microdomain morphology of thin ABC triblock copolymer films. *Macromolecules* **1999**, *32* (4), 1204–1211.
- (8) Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. *Macromolecules* **2012**, *45* (10), 4015–4039.
- (9) Bates, F. S.; Fredrickson, G. Block copolymers-designer soft materials. *Phys. Today* **1999**, *52*, 32–38.
- (10) Grubbs, R. B.; Grubbs, R. H. 50th Anniversary Perspective: Living Polymerization - Emphasizing the Molecule in Macromolecules. *Macromolecules* **2017**, *50* (18), 6979–6997.
- (11) Schacher, F. H.; Rupar, P. A.; Manners, I. Functional block copolymers: nanostructured materials with emerging applications. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51* (32), 7898–7921.
- (12) Lazzari, M.; López Quintela, M. A. Block copolymers as a tool for nanomaterial fabrication. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (19), 1583–1594.
- (13) Smart, T.; Lomas, H.; Massignani, M.; Flores-Merino, M. V.; Perez, L. R.; Battaglia, G. Block copolymer nanostructures. *Nano Today* **2008**, *3* (3–4), 38–46.
- (14) Kim, J. K.; Yang, S. Y.; Lee, Y.; Kim, Y. Functional nanomaterials based on block copolymer self-assembly. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (11), 1325–1349.
- (15) Upadhyaya, L.; Semsarilar, M.; Nehache, S.; Deratani, A.; Quemener, D. Filtration membranes from self-assembled block copolymers—a review on recent progress. *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* **2015**, *224* (9), 1883–1897.
- (16) Gu, Y.; Wiesner, U. Tailoring pore size of graded mesoporous block copolymer membranes: moving from ultrafiltration toward nanofiltration. *Macromolecules* **2015**, *48* (17), 6153–6159.
- (17) Zhang, Y.; Sargent, J. L.; Boudouris, B. W.; Phillip, W. A. Nanoporous membranes generated from self assembled block polymer precursors: Quo Vadis? *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (21), 41683.
- (18) Abetz, V. Isoporous block copolymer membranes. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36* (1), 10–22.
- (19) Jackson, E. A.; Hillmyer, M. A. Nanoporous membranes derived from block copolymers: from drug delivery to water filtration. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 3548–3553.
- (20) Nunes, S. P.; Peinemann, K.-V. *Membrane Technology: In the Chemical Industry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: 2006.
- (21) Peinemann, K. V.; Abetz, V.; Simon, P. F. Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (12), 992–996.
- (22) Marques, D. S.; Vainio, U.; Chaparro, N. M.; Calo, V. M.; Bezahd, A. R.; Pitera, J. W.; Peinemann, K.-V.; Nunes, S. P. Self-assembly in casting solutions of block copolymer membranes. *Soft Matter* **2013**, *9* (23), 5557–5564.
- (23) Stegelmeier, C.; Exner, A.; Hauschild, S.; Filiz, V.; Perlich, J.; Roth, S. V.; Abetz, V.; Förster, S. Evaporation-induced block copolymer self-assembly into membranes studied by in situ synchrotron SAXS. *Macromolecules* **2015**, *48* (5), 1524–1530.
- (24) Radjabian, M.; Abetz, C.; Fischer, B.; Meyer, A.; Abetz, V. Influence of Solvent on the Structure of an Amphiphilic Block



Copolymer in Solution and in Formation of an Integral Asymmetric Membrane. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (37), 31224–31234.

(25) Nunes, S. P. Block copolymer membranes for aqueous solution applications. *Macromolecules* **2016**, *49* (8), 2905–2916.

(26) Schöttner, S.; Schaffrath, H.-J.; Gallei, M. Poly (2-hydroxyethyl methacrylate)-based amphiphilic block copolymers for high water flux membranes and ceramic templates. *Macromolecules* **2016**, *49* (19), 7286–7295.

(27) Saleem, S.; Rangou, S.; Abetz, C.; Lademann, B.; Filiz, V.; Abetz, V. Block Copolymer Membranes from Polystyrene-*b*-poly (solketal methacrylate) (PS-*b*-PSMA) and Amphiphilic Polystyrene-*b*-poly (glyceryl methacrylate) (PS-*b*-PGMA). *Polymers* **2017**, *9* (12), 216.

(28) Wandera, D.; Wickramasinghe, S. R.; Husson, S. M. Stimuli-responsive membranes. *J. Membr. Sci.* **2010**, *357* (1–2), 6–35.

(29) Zhao, C.; Nie, S.; Tang, M.; Sun, S. Polymeric pH-sensitive membranes—a review. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (11), 1499–1520.

(30) Kaner, P.; Bengani-Lutz, P.; Sadeghi, I.; Asatekin, A. Responsive filtration membranes by polymer self-assembly. *Technology* **2016**, *4* (4), 217–228.

(31) Hahn, J.; Filiz, V.; Rangou, S.; Lademann, B.; Buhr, K.; Clodt, J. I.; Jung, A.; Abetz, C.; Abetz, V. PtBS-*b*-P4VP and PTMSS-*b*-P4VP Isoporous Integral Asymmetric Membranes with High Thermal and Chemical Stability. *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298* (12), 1315–1321.

(32) Phillip, W. A.; Dorin, R. M.; Werner, J.; Hoek, E. M.; Wiesner, U.; Elimelech, M. Tuning structure and properties of graded triblock terpolymer-based mesoporous and hybrid films. *Nano Lett.* **2011**, *11* (7), 2892–2900.

(33) Dorin, R. M.; Marques, D. b. S.; Sai, H.; Vainio, U.; Phillip, W. A.; Peinemann, K.-V.; Nunes, S. P.; Wiesner, U. Solution small-angle X-ray scattering as a screening and predictive tool in the fabrication of asymmetric block copolymer membranes. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (5), 614–617.

(34) Schacher, F.; Rudolph, T.; Wieberger, F.; Ulbricht, M.; Muller, A. H. Double stimuli-responsive ultrafiltration membranes from polystyrene-*block*-poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) diblock copolymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1* (7), 1492–1503.

(35) Clodt, J. I.; Filiz, V.; Rangou, S.; Buhr, K.; Abetz, C.; Höche, D.; Hahn, J.; Jung, A.; Abetz, V. Double stimuli responsive isoporous membranes via post modification of pH sensitive self assembled diblock copolymer membranes. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (6), 731–738.

(36) Schöttner, S.; Hossain, R.; Rüttiger, C.; Gallei, M. Ferrocene-Modified Block Copolymers for the Preparation of Smart Porous Membranes. *Polymers* **2017**, *9* (12), 491.

(37) Shevate, R.; Karunakaran, M.; Kumar, M.; Peinemann, K.-V. Polyanionic pH-responsive polystyrene-*b*-poly (4-vinyl pyridine-*N*-oxide) isoporous membranes. *J. Membr. Sci.* **2016**, *501*, 161–168.

(38) Shevate, R.; Kumar, M.; Karunakaran, M.; Canlas, C.; Peinemann, K.-V. Surprising transformation of a block copolymer into a high performance polystyrene ultrafiltration membrane with a hierarchically organized pore structure. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (10), 4337–4345.

(39) Su, Y.; Liu, Y.; Liu, T.; Wang, X. Fabrication of dual layer poly (styrene-*b*-4 vinyl pyridine)-poly(vinylidene fluoride) membranes with tailored pore sizes under 10 nm via surface quaternization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47137.

(40) Remanan, S.; Sharma, M.; Bose, S.; Das, N. C. Recent Advances in Preparation of Porous Polymeric Membranes by Unique Techniques and Mitigation of Fouling through Surface Modification. *Chem. Sel.* **2018**, *3* (2), 609–633.

(41) Höhme, C.; Filiz, V.; Abetz, C.; Georgopoulos, P.; Scharnagl, N.; Abetz, V. Postfunctionalization of nanoporous block copolymer membranes via Click reaction on polydopamine for liquid phase separation. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1* (7), 3124–3136.

(42) Keskin, D.; Clodt, J. I.; Hahn, J.; Abetz, V.; Filiz, V. Postmodification of PS-*b*-P4VP diblock copolymer membranes by ARGET ATRP. *Langmuir* **2014**, *30* (29), 8907–8914.

(43) Sutisna, B.; Bilalis, P.; Musteata, V.; Smilgies, D.-M.; Peinemann, K.-V.; Hadjichristidis, N.; Nunes, S. P. Self-Assembled Membranes with Featherlike and Lamellar Morphologies Containing  $\alpha$ -Helical Polypeptides. *Macromolecules* **2018**, *51* (20), 8174–8187.

(44) Bennett, A. E.; Rienstra, C. M.; Auger, M.; Lakshmi, K.; Griffin, R. G. Heteronuclear decoupling in rotating solids. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (16), 6951–6958.

(45) Butt, H.-J.; Jaschke, M. Calculation of thermal noise in atomic force microscopy. *Nanotechnology* **1995**, *6* (1), 1.

(46) Nandi, N.; Gayen, K.; Ghosh, S.; Bhunia, D.; Kirkham, S.; Sen, S. K.; Ghosh, S.; Hamley, I. W.; Banerjee, A. Amphiphilic Peptide-Based Supramolecular, Noncytotoxic, Stimuli-Responsive Hydrogels with Antibacterial Activity. *Biomacromolecules* **2017**, *18* (11), 3621–3629.

(47) Brodrecht, M.; Breitzke, H.; Gutmann, T.; Buntkowsky, G. Biofunctionalization of Nano Channels by Direct In-Pore Solid-Phase Peptide Synthesis. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24* (67), 17814–17822.

(48) Amblard, M.; Fehrentz, J. A.; Martinez, J.; Subra, G. Methods and protocols of modern solid phase Peptide synthesis. *Mol. Biotechnol.* **2006**, *33* (3), 239–54.

(49) Pietsch, T.; Metwalli, E.; Roth, S. V.; Gebhardt, R.; Gindy, N.; Müller-Buschbaum, P.; Fahmi, A. Directing the Self-Assembly of Mesoporous Hybrid Materials: Effect of Polymer Concentration and Solvent Type. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210* (10), 864–878.

(50) Barton, A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1991.

(51) Gallei, M.; Rangou, S.; Filiz, V.; Buhr, K.; Bolmer, S.; Abetz, C.; Abetz, V. The Influence of Magnesium Acetate on the Structure Formation of Polystyrene block poly(4-vinylpyridine) Based Integral Asymmetric Membranes. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214* (9), 1037–1046.

(52) Nunes, S. P.; Sougrat, R.; Hooghan, B.; Anjum, D. H.; Behzad, A. R.; Zhao, L.; Pradeep, N.; Pinnau, I.; Vainio, U.; Peinemann, K.-V. Ultraporous films with uniform nanochannels by block copolymer micelles assembly. *Macromolecules* **2010**, *43* (19), 8079–8085.

(53) Belmares, M.; Blanco, M.; Goddard, W. A., III; Ross, R. B.; Caldwell, G.; Chou, S. H.; Pham, J.; Olofson, P. M.; Thomas, C. Hildebrand and Hansen solubility parameters from Molecular Dynamics with applications to electronic nose polymer sensors. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25* (15), 1814–1826.

(54) Partha Sarathi, T.; Nageswara Rao, G.; Vani, P. Protonation equilibria of glycine, 1, 10-phenanthroline and 2, 2-bipyridyl in ethylene glycol–water mixtures. *Chem. Speciation Bioavailability* **2010**, *22* (4), 277–283.

(55) Hall, H. K. Correlation of the Base Strengths of Amines. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (20), 5441–5444.

(56) Király, K.; Jobbágy, A. Control of conjugation of fluorescent protein tracing. *Pathobiology* **2004**, *29* (6), 865–872.

(57) Hermanson, G. T. *Bioconjugate Techniques*; Academic Press: **2013**.

(58) Kaiser, E.; Colosco, R. L.; Bossinger, C. D.; Cook, P. I. Color test for detection of free terminal amino groups in the solid-phase synthesis of peptides. *Anal. Biochem.* **1970**, *34* (2), 595–8.

(59) Song, L.; Hennink, E. J.; Young, I. T.; Tanke, H. J. Photobleaching kinetics of fluorescein in quantitative fluorescence microscopy. *Biophys. J.* **1995**, *68* (6), 2588–2600.

---

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

---

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erfolgreich Stimulus-responsive und biologisch-inspirierte Membranen auf Basis des amphiphilen Blockcopolymers Polystyrol-*block*-Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PS-*b*-PHEMA) über den Selbstanordnungs- und Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparationsprozess (SNIPS) hergestellt werden. Die Verwendung von Blockcopolymeren als Ausgangsmaterial für die Herstellung von hocheffizienten Membranen besitzt angesichts des weltweit wachsenden Bedarfs und der ansteigenden Verschmutzung von vorhandenem Trinkwasser durch Medikamente und andere Schadstoffe eine besondere gesellschaftliche Relevanz.

Im ersten Teil der Arbeit konnte die Synthese von PS-*b*-PHEMA über die sequentielle anionische Polymerisation von Styrol und dem Trimethylsilyloxy-geschützten 2-Hydroxyethylmethacrylat erfolgreich etabliert werden. Nach der Schutzgruppenabspaltung konnten reproduzierbare PS-*b*-PHEMA Blockcopolymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen und gezielt einstellbaren Zusammensetzungen generiert werden. Hinsichtlich der Membranherstellung wurde die Zusammensetzung des Blockcopolymers so gewählt, dass das porenbildende PHEMA-Segment einen Volumenanteil im Bereich der Zylindermorphologie in der Festphase besitzt. Die Mikrophasenseparation der hergestellten Blockcopolymere ist hinsichtlich der Membranherstellung in dieser Arbeit von großer Bedeutung. Hierfür konnte anschaulich die Befähigung der Blockcopolymere zur Ausbildung von einheitlichen Mizellen durch transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen bestätigt werden. Die erstmalige Herstellung von PS-*b*-PHEMA-basierenden Membranen über den SNIPS-Prozess stellte eine große Herausforderung in dieser Arbeit dar, da das durch die Hydroxygruppen stark polare PHEMA-Segment ein deutlich unterschiedliches Verhalten, zu den für den SNIPS-Prozess herkömmlich verwendeten Blockcopolymeren, aufweist. Durch schrittweise Optimierung der Prozessparameter, wie der Verdampfungszeit, des Lösungsmittelgemisches und der verwendeten Additive konnten erfolgreich integral asymmetrische Membranen aus PS-*b*-PHEMA mit einer isoporösen Porenstruktur erzeugt werden. Dabei konnte die hochgeordnete Morphologie der Membran durch rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen bestätigt werden, während rasterkraftmikroskopische (AFM) Aufnahmen der Membranen in Wasser zeigten, dass der Porendurchmesser durch Quellung des porenbildenden PHEMA-Segments leicht abnimmt. Die Anwendung der hydrophilen Membranen in einer Ultrafiltrationsapparatur offenbarte im Vergleich zu literaturbekannten Membranen einen hohen Wasserfluss und unterstreicht das große Potential von PS-*b*-PHEMA-basierten Membranen. Mit großem Erfolg konnten darüber



---

hinaus die Membranen als Templat für die Generierung von hybriden Membranen bzw. anorganischen Keramiken über Sol-Gel-Chemie mit einem Titan-Präkursor verwendet werden. Durch den thermischen Abbau bei einer hohen Heizrate konnte eine Titan-basierte Keramik unter Bewahrung der nanoporösen Struktur erhalten werden. Solche geordneten, keramischen Materialien könnten in der Katalyse oder unter Verwendung von leitfähigen Keramiken z.B. in der Gas-Sensorik Anwendung finden.

Im zweiten Teil der Arbeit konnte eine Synthesestrategie entwickelt werden, welche die Funktionalisierung der zahlreichen Hydroxygruppen im PHEMA-Segment des Blockcopolymers mit einem redoxresponsiven Ferrocen-Derivat ermöglicht. Die Schwierigkeit bestand hierbei in der Vermeidung von Nebenreaktionen während der Synthese, um die Einheitlichkeit und somit die Befähigung der Blockcopolymere zur Mikrophasenseparation nicht zu vermindern. Dies konnte durch die systematische Optimierung der Synthesebedingungen, vor allem der Reaktionstemperatur, erreicht werden. Um die Hydrophilie des PHEMA-Segments und die bereits gefundenen Prozessparameter für den SNIPS-Prozess nicht zu sehr zu beeinflussen, wurde keine vollständige Funktionalisierung mit dem Ferrocen-Derivat angestrebt. Zum ersten Mal konnte im Rahmen dieser Arbeit ein Ferrocen-haltiges Blockcopolymer über den SNIPS-Prozess erfolgreich zu einer porösen Membran verarbeitet werden. Die redoxresponsiven Eigenschaften der Membranen konnten durch cyclovoltammetrische und die bemerkenswerten Veränderungen der Hydrophobie bzw. Hydrophilie über Kontaktwinkelmessungen belegt werden. Besonders anschaulich konnte der selektiv über den Oxidationszustand des Ferrocens schaltbare Wasserfluss der Membran demonstriert werden, wodurch die Flussrate um über 90 % verringert werden konnte. Derartige redoxresponsive Membranen könnten zur Abtrennung von geladenen Substanzen, welche bspw. eine Carboxylgruppe tragen, eingesetzt werden.

Im letzten Teil der Arbeit konnte das Blockcopolymer PS-*b*-PHEMA mit der *tert*-Butyloxycarbonyl (BOC) geschützten Aminosäure Glycin funktionalisiert werden, um biologisch-inspirierte Blockcopolymermembranen zu generieren. Die Herausforderung während der Funktionalisierung und der Abspaltung der Schutzgruppe bestand darin, die primären Aminfunktionalitäten durch geeignete Syntheseparameter zu erhalten. Die erfolgreiche Synthese und das Vorhandensein von primären Aminfunktionalitäten konnte durch spezielle <sup>15</sup>N Festkörper NMR Untersuchungen nachgewiesen werden. Eindrucksvoll konnten in dieser Arbeit die Amin-haltigen Blockcopolymere zu einem selektiven und schrittweisen Aufbau von kurzen Peptidsequenzen an der Seitenkette sowie der Anbindung von Peptiden eingesetzt werden. Die erstmalige Verwendung von Amin-haltigen Blockcopolymeren im SNIPS-Prozess konnte nach gezielter Optimierung der Prozessparameter

---

erfolgreich durch die Herstellung von Membranen mit einer isoporösen Porenstruktur demonstriert werden. Weiter konnte ein pH-abhängiger Wasserfluss der Membranen festgestellt werden. Im weiteren Verlauf konnte die selektive Funktionalisierung des primären Amins einerseits durch die Modifizierung mit Farbstoffen und andererseits durch die Verknüpfung mit BOC-geschütztem Glycin unter Bewahrung der Membranstruktur erfolgreich dargestellt werden. Die Amin-haltigen Membranen bieten somit eine hervorragende Plattform für die Entwicklung von biologisch-relevanten Trennverfahren, da das selektive Einbringen von Peptiden und anderen biologischen Verbindungen mit der präsentierten Strategie möglich ist.

Zusammenfassend konnten in dieser Arbeit auf Basis von PS-*b*-PHEMA und dessen effizienten Funktionalisierung mit Ferrocen und Glycin, Stimulus-responsive und biologisch-inspirierte Blockcopolymermembranen hergestellt werden. Diese neu entwickelten Materialien eignen sich für die Ultrafiltration von Wasser und könnten aufgrund ihrer Stimulus-Responsivität zur Regulierung der Flussrate sowie zur Abtrennung von geladenen Substanzen eingesetzt werden. Darüber hinaus könnten die Amin-haltigen Membranen durch das gezielte Einbringen von bspw. Peptiden für biotechnologische Anwendungen, wie der selektiven Stoffseparation oder Sensorik, eine hochattraktive Plattform darstellen.

---

## 6. Abbildungsverzeichnis

---

- Abbildung 1:** Die Kombination der Selbstanordnung von Blockcopolymeren und der Phaseninversion führt zur Ausbildung einer hochgeordneten Anordnung von Poren auf der Oberfläche einer Membran. Mit Genehmigung verwendet. Copyright © 2019, www.gallei-lab.com. .... 3
- Abbildung 2:** Unterschiedliche Arten der Filtration, links: „dead-end“ Filtration und rechts: „cross-flow“ Filtration. Die gestrichelte Linie stellt jeweils die Membran dar. 6
- Abbildung 3:** Veranschaulichte Darstellung von synthetischen Membranen sortiert nach Symmetrie und Morphologie. .... 8
- Abbildung 4:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Membranen, welche durch das Kernspurverfahren hergestellt und anschließend geätzt wurden. Links: Konische Pore, mit einem Porendurchmesser von  $2\text{ }\mu\text{m}$  auf der Ober- und einer Porenöffnung von wenigen Nanometern auf der Unterseite. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[43]</sup>. Copyright © 2004, American Chemical Society. Rechts: Querschnitt einer Multiporen-Membran mit zylindrischen Poren. Der Skalenbalken entspricht  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[44]</sup>. Copyright © 2008, Elsevier Ltd. .... 9
- Abbildung 5:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Membran basierend auf PAN, welche über den NIPS-Prozess hergestellt wurde. Links: Oberflächenstruktur und Rechts: Querschnitt über die gesamte Membran. Der Skalenbalken entspricht  $200\text{ nm}$  bzw.  $50\text{ }\mu\text{m}$ . Mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[62]</sup>. Copyright © 2002 Elsevier Science B.V. .... 11
- Abbildung 6:** Aufbau von unterschiedlichen Polymertypen. Die roten und schwarzen Kugeln symbolisieren jeweils verschiedene Monomereinheiten. .... 12
- Abbildung 7:** Schematische Darstellung der Ausbildung von weichen Domänen bestehend aus Polyisopren (PI) und harten Segmenten aus Polystyrol (PS). In Anlehnung an Referenz<sup>[74]</sup>. .... 14
- Abbildung 8:** Schematische Darstellung zur Selbstanordnung von amphiphilen Blockcopolymeren und Wirkstoffaufnahme zu Mizellen in einem wässrigen System. Die schwarze Domäne der gezeigten Polymerkette repräsentiert den hydrophilen Teil, während die rote Domäne den hydrophoben Teil des Blockcopolymers darstellt. Die Blockcopolymere haben ein kovalent gebundenes Vektormolekül im hydrophilen Segment, um den gewünschten Rezeptor an der Targetzelle zu identifizieren und dort den Wirkstoff (rötlicher Stern) gezielt freizusetzen. In Anlehnung an Referenz<sup>[83]</sup>. .... 15
- Abbildung 9:** Anwendung von hochgeordneten Blockcopolymermasken für die Nanolithographie auf Basis von PS-*b*-PB auf einem Siliciumnitridsubstrat. Über Ozonolyse (B) oder Behandlung mit Osmiumtetroxid ( $\text{OsO}_4$ ) (C) können durch die reaktive Ionenätzung (RIE) mit Tetrafluorkohlenstoff

(CF<sub>4</sub>) Loch- bzw. Punktstrukturen auf dem Substrat generiert werden. Bearbeitet und mit Genehmigung übernommen aus Referenz<sup>[94]</sup>. Copyright © 1997, The American Association for the Advancement of Science..... 17

**Abbildung 10:** Links: Schematische Selbstanordnung des hybriden Blockcopolymers Polynorbornen-*block*-Poly(norbornen-decaboran) (PNB-*b*-PDB) in Abhängigkeit des Lösungsmittels. In THF werden PNB-Zylinder (orange) in einer Decaboran-haltigen PDB-Matrix (grün) erhalten, während in CHCl<sub>3</sub> eine lamellare Morphologie beobachtet wird. Nach Pyrolyse wird die geordnete Struktur in der erhaltenen Keramik bewahrt. Rechts: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der jeweils pyrolysierten Strukturen. Bearbeitet und mit Genehmigung übernommen aus Referenz<sup>[103]</sup>. Copyright © 2007, Springer Nature. .... 19

**Abbildung 11:** Schematische Darstellung der Herstellung einer dreidimensional geordneten, gyroiden Keramik durch Selbstanordnung von PI-*b*-PS-*b*-PDMAEMA und dem keramischen, Silicium-haltigen Vorläufer PMVS. Die Farben repräsentieren die verschiedenen Blocksegmente: Grün: PI, Blau: PS, Rot: PDMAEMA und PMVS. a) Ausgebildete (interpenetrierende Netzwerk-) Strukturen vor und nach der Pyrolyse. b) Verwendetes System aus Blockcopolymer und keramischem Vorläufer. c) Vorgehensweise zur Herstellung der Keramik durch schrittweise Pyrolyse. Bearbeitet und mit Genehmigung übernommen aus Referenz<sup>[115]</sup>. Copyright © 2016, American Chemical Society. .... 21

**Abbildung 12:** Abhängigkeit der Reaktivitäten von Alkylolithiumverbindungen von der jeweiligen Befähigung zur Assoziation..... 23

**Abbildung 13:** Darstellung der Reaktivitäten von Monomeren anhand der pK<sub>s</sub>-Werte der korrespondierenden Säuren. R beschreibt hier eine Alkylkette bspw. Methyl. .... 25

**Abbildung 14:** FUOSS- und WINSTEIN-Gleichgewicht zur Beschreibung der Reaktivität der vorliegenden Anionenpaare in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels. Bei der bildlichen Darstellung symbolisieren die roten Kugeln das Lösungsmittel, die grünen Kugeln das Kation und die blauen Kugeln das Anion. In Anlehnung an Referenz<sup>[156]</sup>. .... 26

**Abbildung 15:** Auftragung der ATRP-Aktivierungsgeschwindigkeitskonstante  $k_{act}$  für unterschiedliche Stickstoff-haltige Liganden unter Verwendung des ATRP-Initiators Ethyl  $\alpha$ -bromoisobutyrate in Acetonitril bei 35 °C. Bei den Liganden handelt es sich um 2,2'-Bipyridin (bpy) und 4,4'-Di-5-nonyl-2,2'-bipyridin (dNbpy), welche zwei Stickstoffe tragen (rot), *N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylen-triamin (PMDETA), welcher drei Stickstoffe trägt (schwarz) und Tris(2-dimethylaminoethyl)amin (Me<sub>6</sub>TREN) und 4,11-Dimethyl-1,4,8,11-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan (Cyclam-B), welche vier Stickstoffe tragen (blau). Bearbeitet und mit Genehmigung übernommen aus Referenz<sup>[161]</sup>. Copyright © 2006, American Chemical Society. .... 30



- Abbildung 16:** Phasendiagramm von zwei Polyisoprenlösungen in Dioxan mit unterschiedlichen Molekulargewichten abhängig vom Volumenanteil  $\phi$  an PI. Die Binodale ist die durchgezogene Linie, welche durch die nicht ausgefüllten Dreiecke gebildet wird. Diese trennt den homogenen vom metastabilen Bereich. Die gestrichelte Linie, welche von den ausgefüllten Dreiecken aufgebaut wird, ist die Spinodale und trennt den metastabilen vom instabilen Bereich. Bearbeitet und mit Genehmigung übernommen aus Referenz<sup>[179]</sup>. Copyright © 1985, Springer Nature. .... 34
- Abbildung 17:** Durch Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren entstehende Morphologien in der Festphase im Nanometermaßstab. Abhängig vom Volumenbruch resultieren kubisch innenzentrierte Kugel-, hexagonal gepackte Zylinder-, Doppel-Gyroid- oder Lamellare-Strukturen. Bearbeitet und mit Genehmigung übernommen aus Referenz<sup>[183]</sup>. Copyright © 2005, Springer Nature. .... 35
- Abbildung 18:** Strukturentwicklung von symmetrischen Blockcopolymeren in Abhängigkeit der Unverträglichkeit. Schematische Darstellung der Morphologie und graphische Darstellung der Verteilung der jeweiligen Blocksegmente. Der Übergang von einer ungeordneten zu einer geordneten Struktur (ODT) ist ebenfalls veranschaulicht. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[177]</sup>. Copyright © 1991, The American Association for the Advancement of Science. .... 36
- Abbildung 19:** Links: Theoretisches Phasendiagramm für Blockcopolymere nach MATSEN. Abhängig vom Volumenbruch  $\phi$  und der Unverträglichkeit der Blockcopolymere sind kubisch raumzentrierte Kugelstrukturen (K), hexagonal dichtest gepackte Zylinderstrukturen (Zyl) und lamellare Strukturen (L) möglich. Ebenfalls gezeigt sind die komplexere Doppelgyroidstruktur (G) und die metastabile dicht gepackte Kugelstruktur ( $K_{cp}$ ). Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[192]</sup>. Copyright © 1997, AIP Publishing. Rechts: Experimentell bestimmtes Phasendiagramm des Blockcopolymers PS-*b*-PI nach KHANDPUR. Neben den theoretisch beschriebenen Strukturen ist die metastabile hexagonale perforierte Lamellenstruktur (HPL) dargestellt. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[193]</sup>. Copyright © 1995, American Chemical Society..... 37
- Abbildung 20:** Darstellung von 12 der möglichen Morphologien in der Festphase eines Triblockterpolymers. Die einzelnen Blocksegmente sind farbig gekennzeichnet. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[182]</sup>. Copyright © 2003 Elsevier Ltd..... 38
- Abbildung 21:** Darstellung der durch Mikrophasenseparation resultierenden Blockcopolymermorphologien in Lösung. Neben sphärischen Mizellen (gezeigt sind „haarige Mizellen“) können zylindrische Mizellen und Polymersome beobachtet werden. Das verwendete Lösungsmittel ist selektiv für das in Rot gezeichnete Polymersegment. Mithilfe des Packungsparameters  $P$  können die Strukturen von der jeweiligen Krümmung

---

der Grenzflächen abgeschätzt werden. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[207]</sup>. Copyright © 2009, John Wiley and Sons. .... 39

**Abbildung 22:** Herstellung poröser Blockcopolymermembranen über Extraktion des A: zylinderformenden Blocksegments oder des B: für das zylinderformende Blocksegment selektiven Additivs. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[11]</sup>. Copyright © 2016, American Chemical Society.. ..... 44

**Abbildung 23:** Links: Durch Verdampfen des Lösungsmittels beim SIM<sup>2</sup>PLE-Prozess wird eine spinodale Entmischung induziert, wodurch ein bikontinuierliches Netzwerk aus angereicherten Blockcopolymer- und Additiv-Phasen entsteht. Nach Extraktion des Additivs entsteht ein makro- und mesoporöser Film. Rechts: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen des porösen PS-*b*-PEO Films bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[244]</sup>. Copyright © 2013, American Association for the Advancement of Science. .... 46

**Abbildung 24:** Quellungsinduzierte Rekonstruktion der A: Zylindermorphologie oder der B: Kugelmorphologie eines Blockcopolymerfilms. A: Nach Quellung der Zylinder und anschließender Trocknung wird durch das Kollabieren der zylinderformenden Polymerketten eine Porosität im Film erzeugt. B: Durch die Quellung der Kugeldomänen wird die Matrix deformiert, wodurch verbundene Domänen erzeugt werden, welche nach der Trocknung poröse Bereiche ausbilden. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[15]</sup>. Copyright © 2012, American Chemical Society. .... 47

**Abbildung 25:** Durchführung des SNIPS-Prozesses: Eine viskose Blockcopolymerlösung wird mithilfe eines Rakels auf einem Substrat zu einem dünnen Film gezogen. Nach einer definierten Zeit, in welcher der Leichtsieder (teilweise) verdampft, wird der Film in ein Fällungsbad gegeben. Dort kommt es zum Lösungsmittelaustausch und somit zur Ausfällung der Membran. .... 48

**Abbildung 26:** REM-Aufnahmen der über den SNIPS-Prozess hergestellten Blockcopolymermembran basierend auf PS-*b*-P4VP. Links: Oberflächenstruktur mit hexagonal angeordneten Poren mit einem Durchmesser von 40 nm. Rechts: Querschnitt der Membran. Stehende Zylinder auf der Oberfläche einer makroporösen Unterschicht können beobachtet werden. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[22]</sup>. Copyright © 2007, Springer Nature. .... 49

**Abbildung 27:** Oben: Durch Verdampfung des Leichtsieders entstehender Konzentrationsgradient von der Ober- zur Unterseite der Membran und einhergehende morphologische Unterschiede.  $\phi S$  beschreibt den Volumenbruch des Lösungsmittels abhängig von der Höhe des Films. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz<sup>[269]</sup>. Copyright © WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Unten: Entwicklung der Mizellenanordnung an der Oberfläche des Blockcopolymerfilms. Unmittelbar nach dem Rakeln besitzen die Mizellen nur eine geringe bis keine Ordnung. Durch das Verdampfen des Leichtsieders, welcher selektiv

	für das matrixbildende Blocksegment (blaue Ketten) ist, steigt die Konzentration der Mizellen an. Es kommt zur Überlappung der Mizellen und zur Ausbildung einer hexagonalen Anordnung. Diese wird durch die Fällung im Nicht-Lösungsmittel eingefroren, wodurch die noch stark gequollenen porenbildenden Domänen (rote Ketten) kollabieren und die Poren geöffnet werden. ....	52
<b>Abbildung 28:</b>	Vergleich der REM-Aufnahmen von Blockcopolymermembranen, welche aus PS- <i>b</i> -P4VP und dem Lösungsmittelgemisch THF/DMF hergestellt wurden. Neben der Verdampfungszeit wurde die Konzentration der Polymerlösung und die Lösungsmittelzusammensetzung variiert. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[272]</sup> . Copyright © 2013 Elsevier B.V... ..	53
<b>Abbildung 29:</b>	A: Ternäres Phasendiagramm eines Systems aus Polymer, Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel. Ist die freie Mischungsenthalpie $\Delta G_M$ kleiner als Null so wird ein einphasiges System erhalten. Im metastabilen Bereich zwischen der Binodalen (äußere Linie) und Spinodalen (innere Linie) kommt es zur Keimbildung und Wachstum, bei der die chemischen Potentiale $\mu_i$ in den co-existierenden Phasen I und II gleich sind. Innerhalb der Spinodalen kommt es zur spinodalen Entmischung. Eine Erklärung des Phasendiagramms wird im Text gegeben. B: REM-Aufnahme eines Membranquerschnitts mit Fokus auf der schwammartigen Struktur, welche durch spinodale Entmischung gebildet wird. Die Makroporen werden zur Unterseite der Membran größer. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[16]</sup> . Copyright © 2014, John Wiley and Sons. ....	55
<b>Abbildung 30:</b>	Reversible Konformationsänderung eines Polymers von einem kollabierten zu einem eher gestreckten bzw. gequollenen Zustand induziert durch einen äußeren Stimulus.....	58
<b>Abbildung 31:</b>	Links: Quellung der in blau gezeigten P4VP-Kettensegmente aufgrund der Protonierung bei niedrigen pH-Werten. Rechts: REM-Aufnahmen über die „ <i>environmental scanning electron microscopy</i> “ (ESEM)-Methode bei verschiedenen pH-Werten. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[263]</sup> . Copyright © 2011, American Chemical Society.....	59
<b>Abbildung 32:</b>	Einhergehende Konformationsänderung des Blockcopolymers PS- <i>b</i> -PDMAEMA durch die Variation der Temperatur und des pH-Wertes. Gezeigt ist die Streckung bzw. das Kollabieren des porenbildenden Blocksegments als Reaktion auf die äußeren Reize. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[312]</sup> . Copyright © WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ....	60
<b>Abbildung 33:</b>	Das über Redoxchemie oder Elektrochemie reversibel schaltbare Ferrocen/Ferrocenium-Paar. Im reduzierten (ungeladenen) Zustand ist das Ferrocen hydrophob. Durch das Einbringen einer Ladung über die Oxidation ist das Ferrocenium-Ion, in Abhängigkeit des Gegenions, hydrophil. ....	61

<b>Abbildung 34:</b>	Durch Beschichtung einer Blockcopolymermembran mit bspw. einem Metall, Metalloxid oder einem Kohlenstoffpräkursor wird ein hybrides Material erhalten, welches durch die Entfernung der als Templat fungierenden Membran zu einem anorganischen Material verarbeitet werden kann. Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[342]</sup> . Copyright © 2009, CCC Republication. ....	64
<b>Abbildung 35:</b>	<i>Table of Content</i> Grafik zu „Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)-basierte amphiphile Blockcopolymere für die Herstellung von Membranen mit hohem Wasserfluss und keramischen Templaten“. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[346]</sup> . Copyright © 2016, American Chemical Society. ....	69
<b>Abbildung 36:</b>	<i>Table of Content</i> Grafik zu „Ferrocen-modifizierte Blockcopolymere für die Herstellung von smarten, porösen Membranen“. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[348]</sup> . Copyright © 2017, MDPI.....	81
<b>Abbildung 37:</b>	<i>Table of Content</i> Grafik zu „Amin-haltige Blockcopolymere für die <i>Bottom-Up</i> Herstellung von funktionalen porösen Membranen“. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[352]</sup> . Copyright © 2019, American Chemical Society. ....	98



---

## 7. Verzeichnis der Schemata

---

<b>Schema 1:</b>	Mechanismus der Initiierung von Styrol mit dem Initiator Natriumnaphthalid über einen Ein-Elektronentransfer (SET) und die Rekombination der entstehenden Styrylradikale zu einem Dianion. ....	24
<b>Schema 2:</b>	Herstellung des sterisch anspruchsvollen Initiators DPHLi aus DPE und der Alkylolithiumverbindung <i>n</i> -BuLi. ....	24
<b>Schema 3:</b>	Reaktionsschema der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit dem Initiator DPHLi und dem Abbruchreagenz Methanol (MeOH) zur Darstellung von Polymethylmethacrylat (PMMA). ....	26
<b>Schema 4:</b>	Beim Kettenwachstum von PMMA auftretende Nebenreaktion durch <i>back-biting</i> . Der nukleophile Angriff des aktiven Kettenendes auf eine Carbonylverbindung in der gleichen Kette bewirkt die Ausbildung eines stabilen 6-Ringes, wodurch die Polymerisation zum Erliegen kommt.....	28
<b>Schema 5:</b>	Darstellung des ATRP-Gleichgewichts, welches stark auf der Seite der inaktiven Spezies ( $P_n\text{-X}$ ) liegt. Die Polymerkette wird als $P_n$ , das in rot dargestellte Halogen als X, das in grün dargestellte Übergangsmetall als Mt mit der Oxidationsstufe <i>m</i> , der Ligand als L und das Monomer als M bezeichnet. Schema in Anlehnung an Referenz <sup>[160]</sup> .....	29

---

## 8. Tabellenverzeichnis

---

<b>Tabelle 1:</b>	Klassifizierung von Membranen anhand ihrer Porengröße und deren möglichen Anwendungsgebiete. <sup>[10]</sup> .....	7
<b>Tabelle 2:</b>	HANSEN- und HILDEBRANDT-Löslichkeitsparameter für ausgewählte Lösungsmittel und Polymere. Die Löslichkeit zweier Substanzen ist umso besser, je ähnlicher die Werte der Löslichkeitsparameter sind. Die neu eingeführten Abkürzungen stehen für Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) und Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PHEMA). <sup>[222, 224, 228, 229]</sup> .....	42

---

## 9. Literaturverzeichnis

---

- [1] C. J. Vörösmarty, P. Green, J. Salisbury, R. B. Lammers, *Science* **2000**, 289, 284-288.
- [2] M. M. Mekonnen, A. Y. Hoekstra, *Sci Adv* **2016**, 2, e1500323.
- [3] *Global Risks 2015, Insight Report*, 10th ed., World Economic Forum, **2015**.
- [4] O. World Health, Unicef, *Global water supply and sanitation assessment 2000 report*, World Health Organization (WHO), **2000**.
- [5] *Water for life: making it happen*, WHO Press, **2005**.
- [6] M. Forde, R. Izurieta, B. Ôrmeci, *Water Quality in the Americas* **2019**, 27.
- [7] A. Bergmann, R. Fohrmann, F.-A. Weber, *Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln*, Umweltbundesamt, **2011**.
- [8] I. Rönnefahrt, R. Amato, I. Ebert, J. Schönfeld, *Umwelt und Mensch - Informationsdienst* **2012**, 36-43.
- [9] J. Pinnekamp, H. Friedrich, *Bd. 1: Membrantechnik für die Abwasserreinigung*, **2006**.
- [10] M. M. Pendergast, E. M. Hoek, *Energy & Environmental Science* **2011**, 4, 1946-1971.
- [11] S. P. Nunes, *Macromolecules* **2016**, 49, 2905-2916.
- [12] G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E. M. V. Hoek, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50, 3798-3817.
- [13] D. J. Miller, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, D. R. Paul, B. D. Freeman, *Angewandte Chemie* **2017**, 129, 4734-4788.
- [14] A. K. Hołda, I. F. J. Vankelecom, *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132.
- [15] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem Rev* **2012**, 112, 3959-4015.
- [16] V. Abetz, *Macromol Rapid Commun* **2015**, 36, 10-22.
- [17] C. G. Gamys, J. M. Schumers, C. Mugemana, C. A. Fustin, J. F. Gohy, *Macromol Rapid Commun* **2013**, 34, 962-982.
- [18] T. Ito, S. Okazaki, *Nature* **2000**, 406, 1027-1031.
- [19] F. H. Schacher, P. A. Rupar, I. Manners, *Angew Chem Int Ed Engl* **2012**, 51, 7898-7921.
- [20] A. G. Fane, R. Wang, M. X. Hu, *Angew Chem Int Ed Engl* **2015**, 54, 3368-3386.
- [21] R. M. M. Hasan, X. Luo, *Nanomanufacturing and Metrology* **2018**, 1, 67-81.
- [22] K. V. Peinemann, V. Abetz, P. F. Simon, *Nat Mater* **2007**, 6, 992-996.
- [23] M. Gallei, S. Rangou, V. Filiz, K. Buhr, S. Bolmer, C. Abetz, V. Abetz, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, 214, 1037-1046.
- [24] W. A. Phillip, R. M. Dorin, J. Werner, E. M. Hoek, U. Wiesner, M. Elimelech, *Nano Lett* **2011**, 11, 2892-2900.
- [25] X. Qiu, H. Yu, M. Karunakaran, N. Pradeep, S. P. Nunes, K. V. Peinemann, *ACS Nano* **2013**, 7, 768-776.
- [26] J. Hahn, J. Clodt, V. Filiz, V. Abetz, *Rsc Advances* **2014**, 4, 10252-10260.
- [27] H. Watson, *Essays Biochem* **2015**, 59, 43-69.
- [28] D. Hendricks, *Water treatment unit processes: physical and chemical*, CRC press, **2006**.
- [29] K. Ohlrogge, K. Ebert, *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [30] L. Pyenson, J.-F. Gauvin, *The art of teaching physics: the eighteenth-century demonstration apparatus of Jean Antoine Nollet*, Les éditions du Septentrion, **2002**.
- [31] K. D. Demadis, CRC press, London, New York, **2010**.
- [32] S. Loeb, S. Sourirajan, *Sea water demineralization by means of a semipermeable membrane*, University of California, Department of Engineering, **1963**.
- [33] J. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [34] G. Maier, *Angewandte Chemie* **1998**, 110, 3128-3143.

- 
- 
- [35] P. Pandey, R. S. Chauhan, *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, 853-893.
- [36] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren: Grundlagen der Modul-und Anlagenauslegung*, Springer-Verlag, **2007**.
- [37] F. Hauler, *Herstellung und Charakterisierung von keramik-und metallgestützten Membranschichten für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung in fossilen Kraftwerken*, Vol. 80, Forschungszentrum Jülich, **2010**.
- [38] E. Drioli, L. Giorno, E. Fontananova, *Comprehensive membrane science and engineering*, Elsevier, **2017**.
- [39] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren: Grundlagen der Modul-und Anlagenauslegung* **2007**, 1-17.
- [40] R. D. Noble, S. A. Stern, *Membrane separations technology: principles and applications*, Vol. 2, Elsevier, **1995**.
- [41] J. Pfitzner, *Anaesthesia* **1976**, 31, 273-275.
- [42] H. Yu, X. Qiu, S. P. Nunes, K. V. Peinemann, *Angew Chem Int Ed Engl* **2014**, 53, 10072-10076.
- [43] A. Mara, Z. Siwy, C. Trautmann, J. Wan, F. Kamme, *Nano letters* **2004**, 4, 497-501.
- [44] P. Y. Apel, I. V. Blonskaya, S. N. Dmitriev, T. I. Mamonova, O. L. Orellovitch, B. Sartowska, Y. Yamauchi, *Radiation Measurements* **2008**, 43, S552-S559.
- [45] P. Apel, *Radiation Measurements* **2001**, 34, 559-566.
- [46] A. L. Biance, J. Gierak, E. Bourhis, A. Madouri, X. Lafosse, G. Patriarche, G. Oukhaled, C. Ulysse, J. C. Galas, Y. Chen, *Microelectronic engineering* **2006**, 83, 1474-1477.
- [47] P. Y. Apel, I. V. Blonskaya, S. N. Dmitriev, O. L. Orellovitch, A. Presz, B. A. Sartowska, *Nanotechnology* **2007**, 18, 305302.
- [48] Z. Siwy, P. Apel, D. Baur, D. D. Dobrev, Y. E. Korchev, R. Neumann, R. Spohr, C. Trautmann, K.-O. Voss, *Surface Science* **2003**, 532, 1061-1066.
- [49] G. Pérez-Mitta, C. Trautmann, M. E. Toimil-Molares, O. Azzaroni, in *Chemically Modified Nanopores and Nanochannels*, Elsevier, **2017**, pp. 61-83.
- [50] M. Ali, V. Bayer, B. Schiedt, R. Neumann, W. Ensinger, *Nanotechnology* **2008**, 19, 485711.
- [51] M. Ali, B. Schiedt, R. Neumann, W. Ensinger, *Macromol Biosci* **2010**, 10, 28-32.
- [52] M. E. Khoury, S. Quednau, I. Duznovic, W. Ensinger, H. F. Schlaak, in *Micro-Nano-Integration; 6. GMM-Workshop*, **2016**, pp. 1-4.
- [53] M. Ali, P. Ramirez, I. Duznovic, S. Nasir, S. Mafe, W. Ensinger, *Colloids Surf B Biointerfaces* **2017**, 150, 201-208.
- [54] K. P. Lee, T. C. Arnot, D. Mattia, *Journal of Membrane Science* **2011**, 370, 1-22.
- [55] P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, J. Feijen, *Journal of Membrane Science* **1996**, 117, 1-31.
- [56] H. Chae Park, Y. Po Kim, H. Yong Kim, Y. Soo Kang, *Journal of Membrane Science* **1999**, 156, 169-178.
- [57] V. Khare, A. Greenberg, W. Krantz, *Journal of Membrane Science* **2005**, 258, 140-156.
- [58] A. Venault, Y. Chang, D.-M. Wang, D. Bouyer, *Polymer Reviews* **2013**, 53, 568-626.
- [59] A. Z. Samuel, S. Umapathy, S. Ramakrishnan, *ACS Appl Mater Interfaces* **2011**, 3, 3293-3299.
- [60] M. Liu, S. Liu, Z. Xu, Y. Wei, H. Yang, *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2016**, 10, 57-75.
- [61] J. F. Kim, J. H. Kim, Y. M. Lee, E. Drioli, *AIChE Journal* **2016**, 62, 461-490.
- [62] I.-C. Kim, H.-G. Yun, K.-H. Lee, *Journal of Membrane Science* **2002**, 199, 75-84.
- [63] A. N. Broers, A. C. F. Hoole, J. M. Ryan, *Microelectronic Engineering* **1996**, 32, 131-142.
- [64] J. E. E. Baglin, *Applied Surface Science* **2012**, 258, 4103-4111.
- [65] C. Cummins, T. Ghoshal, J. D. Holmes, M. A. Morris, *Adv Mater* **2016**, 28, 5586-5618.
- [66] M. Li, C. A. Coenjarts, C. K. Ober, in *Block Copolymers II*, Springer, **2005**, pp. 183-226.

- [67] M. Stefik, S. Guldin, S. Vignolini, U. Wiesner, U. Steiner, *Chem Soc Rev* **2015**, *44*, 5076-5091.
- [68] T. H. Epps Iii, R. K. O'Reilly, *Chem Sci* **2016**, *7*, 1674-1689.
- [69] J. A. Brydson, in *Plastics Materials* (Ed.: J. A. Brydson), Butterworth-Heinemann, Oxford, **1999**, pp. 311-362.
- [70] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, John Wiley & Sons, **2014**.
- [71] C. S. Schollenberger, H. Scltt, G. R. Moore, *Rubber Chemistry and Technology* **1962**, *35*, 742-752.
- [72] J. G. Drobný, *Handbook of thermoplastic elastomers*, Elsevier, **2014**.
- [73] G. Holden, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* **2002**.
- [74] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block copolymers: synthetic strategies, physical properties, and applications*, John Wiley & Sons, **2003**.
- [75] G. Holden, E. T. Bishop, N. R. Legge, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1969**, *26*, 37-57.
- [76] L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602-1617.
- [77] K. Kazunori, Y. Masayuki, O. Teruo, S. Yasuhisa, *Journal of Controlled Release* **1993**, *24*, 119-132.
- [78] C. Allen, D. Maysinger, A. Eisenberg, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **1999**, *16*, 3-27.
- [79] K. Kataoka, A. Harada, Y. Nagasaki, *Advanced drug delivery reviews* **2012**, *64*, 37-48.
- [80] A. M. Bodratti, P. Alexandridis, *J Funct Biomater* **2018**, *9*, 11.
- [81] M. Yokoyama, T. Okano, Y. Sakurai, K. Kataoka, *Journal of controlled release* **1994**, *32*, 269-277.
- [82] G. Kwon, M. Naito, M. Yokoyama, T. Okano, Y. Sakurai, K. Kataoka, *Journal of Controlled Release* **1997**, *48*, 195-201.
- [83] R. Haag, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 278-282.
- [84] K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer, K. M. Shakesheff, *Chem Rev* **1999**, *99*, 3181-3198.
- [85] A. Rösler, G. W. M. Vandermeulen, H.-A. Klok, *Advanced drug delivery reviews* **2012**, *64*, 270-279.
- [86] A. Sosnik, M. Menaker Raskin, *Biotechnol Adv* **2015**, *33*, 1380-1392.
- [87] J. F. Mano, *Advanced Engineering Materials* **2008**, *10*, 515-527.
- [88] M. A. Stuart, W. T. Huck, J. Genzer, M. Muller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nat Mater* **2010**, *9*, 101-113.
- [89] A. P. Blum, J. K. Kammeyer, A. M. Rush, C. E. Callmann, M. E. Hahn, N. C. Gianneschi, *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 2140-2154.
- [90] F. Henselwood, G. Wang, G. Liu, *Journal of applied polymer science* **1998**, *70*, 397-408.
- [91] F. Henselwood, G. Liu, *Macromolecules* **1997**, *30*, 488-493.
- [92] I. R. Schmolka, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1977**, *54*, 110-116.
- [93] M. Müller, K. Topolovec-Miklozic, A. Dardin, H. A. Spikes, *Tribology transactions* **2006**, *49*, 225-232.
- [94] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science* **1997**, *276*, 1401-1404.
- [95] C. Harrison, J. A. Dagata, D. H. Adamson, *Developments in block copolymer science and technology* **2004**, 295.
- [96] H. S. Suh, D. H. Kim, P. Moni, S. Xiong, L. E. Ocola, N. J. Zaluzec, K. K. Gleason, P. F. Nealey, *Nat Nanotechnol* **2017**, *12*, 575-581.
- [97] A. P. Lane, X. Yang, M. J. Maher, G. Blachut, Y. Asano, Y. Someya, A. Mallavarapu, S. M. Sirard, C. J. Ellison, C. G. Willson, *ACS Nano* **2017**, *11*, 7656-7665.
- [98] C. Wagner, N. Harned, *Nature Photonics* **2010**, *4*, 24.



- [99] C. M. Bates, M. J. Maher, D. W. Janes, C. J. Ellison, C. G. Willson, *Macromolecules* **2013**, *47*, 2-12.
- [100] J. K. Kim, S. Y. Yang, Y. Lee, Y. Kim, *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 1325-1349.
- [101] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Soraru, *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1805-1837.
- [102] M. C. Orilall, U. Wiesner, *Chem Soc Rev* **2011**, *40*, 520-535.
- [103] P. R. Malenfant, J. Wan, S. T. Taylor, M. Manoharan, *Nature nanotechnology* **2007**, *2*, 43-46.
- [104] Q. D. Nghiem, D. J. Kim, D. P. Kim, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2351-2354.
- [105] Q. D. Nghiem, D.-P. Kim, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 3735-3739.
- [106] R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, *Silicon-containing polymers: the science and technology of their synthesis and applications*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [107] C. Rüttiger, S. Vowinkel, N. Herzog, K. Hofmann, E. Ionescu, M. Gallei, *Coatings* **2018**, *8*.
- [108] D. A. Rider, K. Liu, J. C. Eloi, L. Vanderark, L. Yang, J. Y. Wang, D. Grozea, Z. H. Lu, T. P. Russell, I. Manners, *ACS Nano* **2008**, *2*, 263-270.
- [109] M. Lazzari, M. A. López-Quintela, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1583-1594.
- [110] J. Zhou, G. R. Whittell, I. Manners, *Macromolecules* **2014**, *47*, 3529-3543.
- [111] M. Gallei, C. Rüttiger, *Chemistry - A European Journal* **2018**, *24*.
- [112] R. Ulrich, A. D. Chesne, M. Templin, U. Wiesner, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 141-146.
- [113] E. Verploegen, B. T. Dworken, M. Faight, M. Kamperman, Y. Zhang, U. Wiesner, *Macromolecular rapid communications* **2007**, *28*, 572-578.
- [114] J. Lee, M. C. Orilall, S. C. Warren, M. Kamperman, F. J. DiSalvo, U. Wiesner, *Nat Mater* **2008**, *7*, 222-228.
- [115] E. M. Susca, P. A. Beaucage, M. A. Hanson, U. Werner-Zwanziger, J. W. Zwanziger, L. A. Estroff, U. Wiesner, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 2131-2137.
- [116] K. W. Tan, U. Wiesner, *Macromolecules* **2019**, *52*, 395-409.
- [117] M. Nedelcu, J. Lee, E. J. W. Crossland, S. C. Warren, M. C. Orilall, S. Guldin, S. Hüttner, C. Ducati, D. Eder, U. Wiesner, *Soft Matter* **2009**, *5*, 134-139.
- [118] J. Wan, P. R. L. Malenfant, S. T. Taylor, S. M. Loureiro, M. Manoharan, *Materials Science and Engineering: A* **2007**, *463*, 78-88.
- [119] P. F. W. Simon, R. Ulrich, H. W. Spiess, U. Wiesner, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3464-3486.
- [120] R. B. Grubbs, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 4323-4336.
- [121] C. M. Bates, F. S. Bates, *Macromolecules* **2016**, *50*, 3-22.
- [122] A. McDougal, B. Miller, M. Singh, M. Kolle, *Journal of Optics* **2019**.
- [123] H. S. Lim, J. H. Lee, J. J. Walish, E. L. Thomas, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8933-8939.
- [124] M. Appold, E. Grune, H. Frey, M. Gallei, *ACS Appl Mater Interfaces* **2018**, *10*, 18202-18212.
- [125] D. M. Vriezema, M. Comellas Aragones, J. A. Elemans, J. J. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. Nolte, *Chem Rev* **2005**, *105*, 1445-1489.
- [126] K. T. Kim, J. J. L. M. Cornelissen, R. J. M. Nolte, J. C. M. van Hest, *Advanced materials* **2009**, *21*, 2787-2791.
- [127] J. A. Opsteen, J. C. van Hest, *Chem Commun (Camb)* **2005**, 57-59.
- [128] V. Bellas, M. Rehahn, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210*, 320-330.
- [129] M. A. Tasdelen, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 2133-2145.
- [130] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 1-29.
- [131] S. Sutthasupa, M. Shiotsuki, F. Sanda, *Polymer Journal* **2010**, *42*, 905-915.
- [132] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *174*, 1168.

- [133] D. Baskaran, A. H. Müller, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 173-219.
- [134] T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, *Macromolecules* **1972**, *5*, 359-362.
- [135] S. Aoshima, S. Kanaoka, *Chem Rev* **2009**, *109*, 5245-5287.
- [136] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987-2988.
- [137] C. J. Hawker, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 11185-11186.
- [138] R. B. Grubbs, *Polymer Reviews* **2011**, *51*, 104-137.
- [139] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- [140] S. Perrier, *Macromolecules* **2017**, *50*, 7433-7447.
- [141] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5614-5615.
- [142] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem Rev* **2001**, *101*, 2921-2990.
- [143] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039.
- [144] W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1914**, *47*, 473-490.
- [145] K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthan, A. Wenz, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1934**, *511*, 64-88.
- [146] H. Hsieh, R. P. Quirk, *Anionic polymerization: principles and practical applications*, Vol. 34, CRC Press, **1996**.
- [147] A. Hirao, N. Hadjichristidis, *Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*, Springer, **2015**.
- [148] C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *The Journal of Physical Chemistry* **1962**, *66*, 904-907.
- [149] A. Hirao, K. Takenaka, S. Packirisamy, K. Yamaguchi, S. Nakahama, *Die Makromolekulare Chemie* **1985**, *186*, 1157-1166.
- [150] R. P. Quirk, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
- [151] G. G. Odian, G. Odian, *Principles of polymerization*, Vol. 3, Wiley-Interscience New York, **2004**.
- [152] J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [153] D. J. Worsfold, S. Bywater, *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, *42*, 2884-2892.
- [154] H. Sadek, R. M. Fuoss, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 5905-5909.
- [155] S. Winstein, E. Clippinger, A. Fainberg, G. Robinson, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 2597-2598.
- [156] K. Fumino, P. Stange, V. Fossog, R. Hempelmann, R. Ludwig, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 12667-12670.
- [157] R. B. Grubbs, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2017**, *50*, 6979-6997.
- [158] E. Čadová, J. Dybal, J. Kříž, P. Vlček, M. Janata, L. Toman, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 1657-1665.
- [159] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.
- [160] K. Matyjaszewski, *Adv Mater* **2018**, *30*, e1706441.
- [161] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953-4959.
- [162] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1858-1863.
- [163] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93-146.
- [164] T. G. Ribelli, P. Kryszewski, Y. Cong, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2015**, *48*, 8428-8436.
- [165] K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 3825-3830.
- [166] W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 39-45.
- [167] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Angew Chem Int Ed Engl* **2006**, *45*, 4482-4486.
- [168] K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, *Proc Natl Acad Sci U S A* **2006**, *103*, 15309-15314.

- [169] A. J. Magenau, N. C. Strandwitz, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Science* **2011**, 332, 81-84.
- [170] D. Konkolewicz, K. Schröder, J. Buback, S. Bernhard, K. Matyjaszewski, *ACS Macro Letters* **2012**, 1, 1219-1223.
- [171] Y. Zhang, Y. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2011**, 44, 683-685.
- [172] Z. Wang, X. Pan, J. Yan, S. Dadashi-Silab, G. Xie, J. Zhang, Z. Wang, H. Xia, K. Matyjaszewski, *ACS Macro Letters* **2017**, 6, 546-549.
- [173] M. L. Huggins, *The Journal of Chemical Physics* **1941**, 9, 440-440.
- [174] P. J. Flory, *The Journal of chemical physics* **1942**, 10, 51-61.
- [175] D. Patterson, *Polymer Engineering and Science* **1982**, 22, 64-73.
- [176] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu Rev Phys Chem* **1990**, 41, 525-557.
- [177] F. S. Bates, *Science* **1991**, 251, 898-905.
- [178] M. Rubinstein, R. Colby, *Polymers Physics*, Oxford, **2003**.
- [179] N. Takano, Y. Einaga, H. Fujita, *Polymer journal* **1985**, 17, 1123.
- [180] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *The Journal of chemical physics* **1958**, 28, 258-267.
- [181] K. Binder, *The Journal of chemical physics* **1983**, 79, 6387-6409.
- [182] C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, *Polymer* **2003**, 44, 6725-6760.
- [183] V. Abetz, P. F. Simon, in *Block copolymers I*, Springer, **2005**, pp. 125-212.
- [184] D. J. Meier, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **2007**, 26, 81-98.
- [185] A. N. Semenov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **1985**, 88, 1242-1256.
- [186] E. Helfand, *The Journal of Chemical Physics* **1975**, 62, 999-1005.
- [187] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules* **1976**, 9, 879-888.
- [188] A. N. Semenov, *Macromolecules* **1993**, 26, 6617-6621.
- [189] M. F. Schulz, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *Physical review letters* **1994**, 73, 86.
- [190] D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules* **1994**, 27, 4063-4075.
- [191] M. W. Matsen, F. Bates, *Macromolecules* **1996**, 29, 7641-7644.
- [192] M. Matsen, F. Bates, *The Journal of chemical physics* **1997**, 106, 2436-2448.
- [193] A. K. Khandpur, S. Foerster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **1995**, 28, 8796-8806.
- [194] F. S. Bates, G. Fredrickson, *Physics today* **2000**, 52.
- [195] F. S. Bates, M. A. Hillmyer, T. P. Lodge, C. M. Bates, K. T. Delaney, G. H. Fredrickson, *Science* **2012**, 336, 434-440.
- [196] C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecules* **1993**, 26, 2171-2174.
- [197] R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voight-Martin, L. Leibler, *Macromolecules* **1995**, 28, 3080-3097.
- [198] U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 198, 1051-1083.
- [199] H. Elbs, K. Fukunaga, R. Stadler, G. Sauer, R. Magerle, G. Krausch, *Macromolecules* **1999**, 32, 1204-1211.
- [200] T. Goldacker, V. Abetz, R. Stadler, I. Erukhimovich, L. Leibler, *Nature* **1999**, 398, 137.
- [201] Y. Mogi, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules* **1992**, 25, 5412-5415.
- [202] W. Zheng, Z.-G. Wang, *Macromolecules* **1995**, 28, 7215-7223.
- [203] H. Hückstädt, T. Goldacker, A. Göpfert, V. Abetz, *Macromolecules* **2000**, 33, 3757-3761.
- [204] C. M. Hardy, F. S. Bates, M.-H. Kim, G. D. Wignall, *Macromolecules* **2002**, 35, 3189-3197.
- [205] J. Qin, F. S. Bates, D. C. Morse, *Macromolecules* **2010**, 43, 5128-5136.
- [206] G. Riess, *Progress in polymer science* **2003**, 28, 1107-1170.
- [207] A. Blanazs, S. P. Armes, A. J. Ryan, *Macromolecular rapid communications* **2009**, 30, 267-277.
- [208] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chem Soc Rev* **2012**, 41, 5969-5985.

- [209] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1976**, 72, 1525-1568.
- [210] S. Förster, M. Zisenis, E. Wenz, M. Antonietti, *The Journal of chemical physics* **1996**, 104, 9956-9970.
- [211] M. Karayianni, S. Pispas, in *Fluorescence Studies of Polymer Containing Systems*, Springer, **2016**, pp. 27-63.
- [212] M. E. Cates, S. J. Candau, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1990**, 2, 6869.
- [213] L. Zhang, A. Eisenberg, *Science* **1995**, 268, 1728-1731.
- [214] K. Letchford, H. Burt, *Eur J Pharm Biopharm* **2007**, 65, 259-269.
- [215] D. Quémener, A. Deratani, S. Lecommandoux, in *Constitutional Dynamic Chemistry*, Springer, **2011**, pp. 165-192.
- [216] J. S. Lee, J. Feijen, *J Control Release* **2012**, 161, 473-483.
- [217] X.-y. Zhang, P.-y. Zhang, *Current Nanoscience* **2017**, 13, 124-129.
- [218] R. J. R. W. Peters, I. Louzao, J. C. M. van Hest, *Chemical Science* **2012**, 3, 335-342.
- [219] C. M. Hansen, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1969**, 8, 2-11.
- [220] J. H. Hildebrand, *Annu Rev Phys Chem* **1981**, 32, 1-24.
- [221] A. F. M. Barton, *CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, **1991**.
- [222] H. C. M. H. S. Parameters, 4-5](CRC Press, 2007) **2007**.
- [223] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Annual Review of Physical Chemistry* **1950**, 1, 75-92.
- [224] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, D. R. Bloch, *Polymer handbook*, Vol. 89, Wiley New York, **1999**.
- [225] D. M. Koenhen, C. A. Smolders, *Journal of Applied Polymer Science* **1975**, 19, 1163-1179.
- [226] B. A. Miller-Chou, J. L. Koenig, *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 1223-1270.
- [227] E. Stefanis, C. Panayiotou, *International Journal of Thermophysics* **2008**, 29, 568-585.
- [228] P. Padmanabhan, M. Chavis, C. K. Ober, F. A. Escobedo, *Soft Matter* **2014**, 10, 6172-6181.
- [229] T. Ghoshal, A. Chaudhari, C. Cummins, M. T. Shaw, J. D. Holmes, M. A. Morris, *Soft Matter* **2016**, 12, 5429-5437.
- [230] H. P. Huinink, J. C. M. Brokken-Zijp, M. A. Van Dijk, G. J. A. Sevink, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, 112, 2452-2462.
- [231] S. Y. Yang, I. Ryu, H. Y. Kim, J. K. Kim, S. K. Jang, T. P. Russell, *Advanced Materials* **2006**, 18, 709-712.
- [232] M. Vayer, M. A. Hillmyer, M. Dirany, G. Thevenin, R. Erre, C. Sinturel, *Thin Solid Films* **2010**, 518, 3710-3715.
- [233] J. N. L. Albert, T. H. Epps Iii, *Materials Today* **2010**, 13, 24-33.
- [234] A. S. Zalusky, R. Olayo-Valles, C. J. Taylor, M. A. Hillmyer, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 1519-1520.
- [235] W. A. Phillip, B. O'Neill, M. Rodwogin, M. A. Hillmyer, E. L. Cussler, *ACS Appl Mater Interfaces* **2010**, 2, 847-853.
- [236] D. Grande, J. Penelle, P. Davidson, I. Beurroies, R. Denoyel, *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, 140, 34-39.
- [237] H. Mao, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* **2005**, 38, 4038-4039.
- [238] M. Zhang, L. Yang, S. Yurt, M. J. Misner, J. T. Chen, E. B. Coughlin, D. Venkataraman, T. P. Russell, *Advanced Materials* **2007**, 19, 1571-1576.
- [239] J. M. Schumers, A. Vlad, I. Huynen, J. F. Gohy, C. A. Fustin, *Macromol Rapid Commun* **2012**, 33, 199-205.
- [240] C. Ruttiger, H. Hubner, S. Schottner, T. Winter, G. Cherkashinin, B. Kuttich, B. Stuhn, M. Gallei, *ACS Appl Mater Interfaces* **2018**, 10, 4018-4030.
- [241] D. A. Olson, L. Chen, M. A. Hillmyer, *Chemistry of Materials* **2007**, 20, 869-890.



- [242] S. Y. Yang, J. Park, J. Yoon, M. Ree, S. K. Jang, J. K. Kim, *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 1371-1377.
- [243] H. Ahn, S. Park, S. W. Kim, P. J. Yoo, Y. Ryu du, T. P. Russell, *ACS Nano* **2014**, *8*, 11745-11752.
- [244] H. Sai, K. W. Tan, K. Hur, E. Asenath-Smith, R. Hovden, Y. Jiang, M. Riccio, D. A. Muller, V. Elser, L. A. Estroff, S. M. Gruner, U. Wiesner, *Science* **2013**, *341*, 530-534.
- [245] R. M. Dorin, H. Sai, U. Wiesner, *Chemistry of Materials* **2013**, *26*, 339-347.
- [246] L. Upadhyaya, M. Semsarilar, S. Nehache, A. Deratani, D. Quemener, *The European Physical Journal Special Topics* **2015**, *224*, 1883-1897.
- [247] Y. Wang, F. Li, *Adv Mater* **2011**, *23*, 2134-2148.
- [248] T. Xu, J. Stevens, J. Villa, J. T. Goldbach, K. W. Guarini, C. T. Black, C. J. Hawker, T. P. Russell, *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 698-702.
- [249] Y. Wang, C. He, W. Xing, F. Li, L. Tong, Z. Chen, X. Liao, M. Steinhart, *Adv Mater* **2010**, *22*, 2068-2072.
- [250] Z. Wang, X. Yao, Y. Wang, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 20542-20548.
- [251] J. Yin, X. Yao, J. Y. Liou, W. Sun, Y. S. Sun, Y. Wang, *ACS Nano* **2013**, *7*, 9961-9974.
- [252] T. Bucher, V. Filiz, C. Abetz, V. Abetz, *Membranes* **2018**, *8*, 57.
- [253] D. S. Marques, U. Vainio, N. M. Chaparro, V. M. Calo, A. R. Bezaht, J. W. Pitera, K.-V. Peinemann, S. P. Nunes, *Soft Matter* **2013**, *9*, 5557-5564.
- [254] S. P. Nunes, M. Karunakaran, N. Pradeep, A. R. Behzad, B. Hooghan, R. Sougrat, H. He, K. V. Peinemann, *Langmuir* **2011**, *27*, 10184-10190.
- [255] R. M. Dorin, D. b. S. Marques, H. Sai, U. Vainio, W. A. Phillip, K.-V. Peinemann, S. P. Nunes, U. Wiesner, *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 614-617.
- [256] R. M. Dorin, W. A. Phillip, H. Sai, J. Werner, M. Elimelech, U. Wiesner, *Polymer* **2014**, *55*, 347-353.
- [257] D. S. Marques, R. M. Dorin, U. Wiesner, D.-M. Smilgies, A. R. Behzad, U. Vainio, K.-V. Peinemann, S. P. Nunes, *Polymer* **2014**, *55*, 1327-1332.
- [258] C. Stegelmeier, A. Exner, S. Hauschild, V. Filiz, J. Perlich, S. V. Roth, V. Abetz, S. Förster, *Macromolecules* **2015**, *48*, 1524-1530.
- [259] M. Radjabian, C. Abetz, B. Fischer, A. Meyer, V. Abetz, *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9*, 31224-31234.
- [260] J. Hahn, V. Filiz, S. Rangou, J. Clodt, A. Jung, K. Buhr, C. Abetz, V. Abetz, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2013**, *51*, 281-290.
- [261] S. Dami, C. Abetz, B. Fischer, M. Radjabian, P. Georgopoulos, V. Abetz, *Polymer* **2017**, *126*, 376-385.
- [262] S. P. Nunes, R. Sougrat, B. Hooghan, D. H. Anjum, A. R. Behzad, L. Zhao, N. Pradeep, I. Pinnau, U. Vainio, K.-V. Peinemann, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8079-8085.
- [263] S. P. Nunes, A. R. Behzad, B. Hooghan, R. Sougrat, M. Karunakaran, N. Pradeep, U. Vainio, K. V. Peinemann, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3516-3522.
- [264] G. ten Brinke, O. Ikkala, *Chem Rec* **2004**, *4*, 219-230.
- [265] J. I. Clodt, S. Rangou, A. Schröder, K. Buhr, J. Hahn, A. Jung, V. Filiz, V. Abetz, *Macromolecular rapid communications* **2013**, *34*, 190-194.
- [266] P. Madhavan, K. V. Peinemann, S. P. Nunes, *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5*, 7152-7159.
- [267] Y. Gu, R. M. Dorin, U. Wiesner, *Nano letters* **2013**, *13*, 5323-5328.
- [268] A. Markowska-Szczupak, K. Ulfig, A. Morawski, *Catalysis Today* **2011**, *169*, 249-257.
- [269] S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, T. P. Russell, *Advanced Materials* **2004**, *16*, 226-231.
- [270] L. E. Scriven, *Nature* **1976**, *263*, 123.
- [271] C. Stegelmeier, V. Filiz, V. Abetz, J. Perlich, A. Fery, P. Ruckdeschel, S. Rosenfeldt, S. Förster, *Macromolecules* **2014**, *47*, 5566-5577.

- [272] S. Rangou, K. Buhr, V. Filiz, J. I. Clodt, B. Lademann, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, *Journal of Membrane Science* **2014**, 451, 266-275.
- [273] W. A. Phillip, M. A. Hillmyer, E. L. Cussler, *Macromolecules* **2010**, 43, 7763-7770.
- [274] Y. M. Li, Q. Zhang, J. R. Álvarez-Palacio, I. F. Hakem, Y. Gu, M. R. Bockstaller, U. Wiesner, *Polymer* **2017**, 126, 368-375.
- [275] A. Jung, S. Rangou, C. Abetz, V. Filiz, V. Abetz, *Macromolecular Materials and Engineering* **2012**, 297, 790-798.
- [276] C. Hörenz, C. Pietsch, A. S. Goldmann, C. Barner-Kowollik, F. H. Schacher, *Advanced Materials Interfaces* **2015**, 2, 1500042.
- [277] Q. Zhang, Y. M. Li, Y. Gu, R. M. Dorin, U. Wiesner, *Polymer* **2016**, 107, 398-405.
- [278] J. Hahn, V. Filiz, S. Rangou, B. Lademann, K. Buhr, J. I. Clodt, A. Jung, C. Abetz, V. Abetz, *Macromolecular Materials and Engineering* **2013**, 298, 1315-1321.
- [279] M. Karunakaran, R. Shevate, K.-V. Peinemann, *RSC Advances* **2016**, 6, 29064-29071.
- [280] S. Saleem, S. Rangou, C. Abetz, B. Lademann, V. Filiz, V. Abetz, *Polymers (Basel)* **2017**, 9, 216.
- [281] B. Sutisna, P. Bilalis, V. Musteata, D.-M. Smilgies, K.-V. Peinemann, N. Hadjichristidis, S. P. Nunes, *Macromolecules* **2018**, 51, 8174-8187.
- [282] J. I. Clodt, B. Bajer, K. Buhr, J. Hahn, V. Filiz, V. Abetz, *Journal of Membrane Science* **2015**, 495, 334-340.
- [283] M. Radjabian, V. Abetz, *Adv Mater* **2015**, 27, 352-355.
- [284] Y. Gu, U. Wiesner, *Macromolecules* **2015**, 48, 6153-6159.
- [285] H. Yu, X. Qiu, N. Moreno, Z. Ma, V. M. Calo, S. P. Nunes, K. V. Peinemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 13937-13941.
- [286] D. Clark, N. Pazdernik, *Molekulare Biotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*, Springer-Verlag, **2009**.
- [287] D. Roy, J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 278-301.
- [288] F. Liu, M. W. Urban, *Progress in polymer science* **2010**, 35, 3-23.
- [289] L. Zhai, *Chem Soc Rev* **2013**, 42, 7148-7160.
- [290] H. Che, J. C. M. van Hest, *Journal of Materials Chemistry B* **2016**, 4, 4632-4647.
- [291] M. Wei, Y. Gao, X. Li, M. J. Serpe, *Polymer Chemistry* **2017**, 8, 127-143.
- [292] S. Dai, P. Ravi, K. C. Tam, *Soft Matter* **2008**, 4, 435-449.
- [293] M. Heskins, J. E. Guillet, *Journal of Macromolecular Science—Chemistry* **1968**, 2, 1441-1455.
- [294] H. G. Schild, *Progress in polymer science* **1992**, 17, 163-249.
- [295] F. D. Jochum, P. Theato, *Chem Soc Rev* **2013**, 42, 7468-7483.
- [296] K. Kontturi, S. Mafe, J. A. Manzanares, B. L. Svarfvar, P. Viinikka, *Macromolecules* **1996**, 29, 5740-5746.
- [297] I. C. Kwon, Y. H. Bae, S. W. Kim, *Nature* **1991**, 354, 291-293.
- [298] D. Szabó, G. Szeghy, M. Zrínyi, *Macromolecules* **1998**, 31, 6541-6548.
- [299] G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chemical Reviews* **1989**, 89, 1915-1925.
- [300] G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, I. Manners, *Nat Mater* **2011**, 10, 176-188.
- [301] X. Sui, X. Feng, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Journal of Materials Chemistry B* **2013**, 1, 1658-1672.
- [302] Y. Guan, Y. Zhang, *Soft Matter* **2011**, 7, 6375-6384.
- [303] A. Gandhi, A. Paul, S. O. Sen, K. K. Sen, *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* **2015**, 10, 99-107.
- [304] D. Li, X. Zhang, J. Yao, G. P. Simon, H. Wang, *Chem Commun (Camb)* **2011**, 47, 1710-1712.
- [305] M. R. Islam, Z. Lu, X. Li, A. K. Sarker, L. Hu, P. Choi, X. Li, N. Hakobyan, M. J. Serpe, *Anal Chim Acta* **2013**, 789, 17-32.
- [306] D. Wandera, S. R. Wickramasinghe, S. M. Husson, *Journal of Membrane Science* **2010**, 357, 6-35.

- [307] C. Zhao, S. Nie, M. Tang, S. Sun, *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 1499-1520.
- [308] P. Kaner, P. Bengani-Lutz, I. Sadeghi, A. Asatekin, *Technology* **2016**, *4*, 217-228.
- [309] R. Hilke, N. Pradeep, P. Madhavan, U. Vainio, A. R. Behzad, R. Sougrat, S. P. Nunes, K. V. Peinemann, *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5*, 7001-7006.
- [310] A. Jung, V. Filiz, S. Rangou, K. Buhr, P. Merten, J. Hahn, J. Clodt, C. Abetz, V. Abetz, *Macromol Rapid Commun* **2013**, *34*, 610-615.
- [311] F. Schacher, T. Rudolph, F. Wieberger, M. Ulbricht, A. H. Müller, *ACS Appl Mater Interfaces* **2009**, *1*, 1492-1503.
- [312] F. Schacher, M. Ulbricht, A. H. Müller, *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1040-1045.
- [313] F. A. Plamper, M. Ruppel, A. Schmalz, O. Borisov, M. Ballauff, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8361-8366.
- [314] M. Cetintas, J. de Grooth, A. H. Hofman, H. M. van der Kooij, K. Loos, W. M. de Vos, M. Kamperman, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 2235-2243.
- [315] G. Perez-Mitta, W. A. Marmisolle, C. Trautmann, M. E. Toimil-Molares, O. Azzaroni, *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 15382-15385.
- [316] M. Ali, I. Ahmed, P. Ramirez, S. Nasir, S. Mafe, C. M. Niemeyer, W. Ensinger, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *240*, 895-902.
- [317] M. Gallei, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2014**, *215*, 699-704.
- [318] Y. Yan, J. Zhang, L. Ren, C. Tang, *Chem Soc Rev* **2016**, *45*, 5232-5263.
- [319] C. Rüttiger, S. Mehlhase, S. Vowinkel, G. Cherkashinin, N. Liu, C. Dietz, R. W. Stark, M. Biesalski, M. Gallei, *Polymer* **2016**, *98*, 429-436.
- [320] D. Scheid, M. von der Luhe, M. Gallei, *Macromol Rapid Commun* **2016**, *37*, 1573-1580.
- [321] X. Su, T. A. Hatton, *Adv Colloid Interface Sci* **2017**, *244*, 6-20.
- [322] K. Zhang, X. Feng, X. Sui, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Angew Chem Int Ed Engl* **2014**, *53*, 13789-13793.
- [323] X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T. F. Jamison, T. A. Hatton, *Energy & Environmental Science* **2017**, *10*, 1272-1283.
- [324] I. Banerjee, R. C. Pangule, R. S. Kane, *Adv Mater* **2011**, *23*, 690-718.
- [325] S. Krishnan, R. Ayothi, A. Hexemer, J. A. Finlay, K. E. Sohn, R. Perry, C. K. Ober, E. J. Kramer, M. E. Callow, J. A. Callow, D. A. Fischer, *Langmuir* **2006**, *22*, 5075-5086.
- [326] Y. Cho, H. S. Sundaram, C. J. Weinman, M. Y. Paik, M. D. Dimitriou, J. A. Finlay, M. E. Callow, J. A. Callow, E. J. Kramer, C. K. Ober, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4783-4792.
- [327] M. D. Dimitriou, Z. Zhou, H. S. Yoo, K. L. Killops, J. A. Finlay, G. Cone, H. S. Sundaram, N. A. Lynd, K. P. Barteau, L. M. Campos, D. A. Fischer, M. E. Callow, J. A. Callow, C. K. Ober, C. J. Hawker, E. J. Kramer, *Langmuir* **2011**, *27*, 13762-13772.
- [328] J. Meng, Z. Cao, L. Ni, Y. Zhang, X. Wang, X. Zhang, E. Liu, *Journal of membrane science* **2014**, *461*, 123-129.
- [329] Y. Liu, Y. Su, Y. Li, X. Zhao, Z. Jiang, *RSC Advances* **2015**, *5*, 21349-21359.
- [330] B. P. Tripathi, N. C. Dubey, S. Choudhury, F. Simon, M. Stamm, *Journal of Materials Chemistry B* **2013**, *1*, 3397-3409.
- [331] R. Shevate, M. Karunakaran, M. Kumar, K.-V. Peinemann, *Journal of Membrane Science* **2016**, *501*, 161-168.
- [332] Y. Su, Y. Liu, T. Liu, X. Wang, *Journal of Applied Polymer Science* **2018**, 47137.
- [333] Z. Zhang, M. M. Rahman, C. Abetz, B. Bajer, J. Wang, V. Abetz, *Macromol Rapid Commun* **2019**, *40*, e1800729.
- [334] S. Remanan, M. Sharma, S. Bose, N. C. Das, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 609-633.
- [335] J. I. Clodt, V. Filiz, S. Rangou, K. Buhr, C. Abetz, D. Höche, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 731-738.
- [336] D. Keskin, J. I. Clodt, J. Hahn, V. Abetz, V. Filiz, *Langmuir* **2014**.
- [337] C. Höhme, V. Filiz, C. Abetz, P. Georgopoulos, N. Scharnagl, V. Abetz, *ACS Applied Nano Materials* **2018**.

- 
- 
- [338] R. Shevate, M. Kumar, M. Karunakaran, C. Canlas, K.-V. Peinemann, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, 6, 4337-4345.
- [339] R. A. Mulvenna, J. L. Weidman, B. Jing, J. A. Pople, Y. Zhu, B. W. Boudouris, W. A. Phillip, *Journal of Membrane Science* **2014**, 470, 246-256.
- [340] Q. Zhang, Y. Gu, Y. M. Li, P. A. Beaucage, T. Kao, U. Wiesner, *Chemistry of Materials* **2016**, 28, 3870-3876.
- [341] J. Wang, M. M. Rahman, C. Abetz, S. Rangou, Z. Zhang, V. Abetz, *Macromol Rapid Commun* **2018**, 39, e1800435.
- [342] Y. Gu, J. G. Werner, R. M. Dorin, S. W. Robbins, U. Wiesner, *Nanoscale* **2015**, 7, 5826-5834.
- [343] M. A. Hillmyer, in *Block copolymers II*, Springer, **2005**, pp. 137-181.
- [344] H.-C. Kim, S.-M. Park, W. D. Hinsberg, *Chemical reviews* **2009**, 110, 146-177.
- [345] E. A. Jackson, M. A. Hillmyer, *ACS Nano* **2010**, 4, 3548-3553.
- [346] S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, 49, 7286-7295.
- [347] J. I. Clodt, V. Filiz, S. Rangou, K. Buhr, C. Abetz, D. Höche, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 731-738.
- [348] S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei, *Polymers* **2017**, 9, 491.
- [349] R. B. Grubbs, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2017**, 50, 6979-6997.
- [350] E. Dujardin, S. Mann, *Advanced Engineering Materials* **2002**, 4, 461-474.
- [351] J. Zhao, X. Zhao, Z. Jiang, Z. Li, X. Fan, J. Zhu, H. Wu, Y. Su, D. Yang, F. Pan, *Progress in Polymer Science* **2014**, 39, 1668-1720.
- [352] S. Schöttner, M. Brodrecht, E. Uhlein, C. Dietz, H. Breitzke, A. A. Tietze, G. Buntkowsky, M. Gallei, *Macromolecules* **2019**, 52, 2631-2641.



---

## 10. Erklärungen

---

### 10.1. Erklärung zur Dissertation

Sebastian Schöttner

Darmstadt,

#### Erklärung zur Dissertation

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

---

(Sebastian Schöttner)

---

## 10.2. Erklärung zur Übereinstimmung

Sebastian Schöttner

Darmstadt,

### Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

---

(Sebastian Schöttner)

---

### 10.3. Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen

Referent: Prof. Dr.-Ing. M. Gallei

Korreferent: Prof. Dr. M. Biesalski

Darmstadt,

Weder Referent (Prof. Dr.-Ing. M. Gallei) noch Korreferent (Prof. Dr. M. Biesalski) der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit waren an der Begutachtung nachstehender Veröffentlichungen beteiligt:

1. S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei  
Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based Amphiphilic Block Copolymers for High Water Flux Membranes and Ceramic Templates  
*Macromolecules*, **2016**, 49 (19), 7286-7295.
2. S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei  
Ferrocene-Modified Block Copolymers for the Preparation of Smart Porous Membranes  
*Polymers*, **2017**, 9 (10), 491.  
(Special Issue: Polymers and Block Copolymers at Interfaces and Surfaces)
3. S. Schöttner, M. Brodrecht, E. Uhlein, C. Dietz, H. Breitzke, A. Tietze, G. Buntkowsky, M. Gallei  
Primary Amine-Containing Block Copolymers for the Preparation of Isoporous Functional Membranes  
*Macromolecules* **2019**, 52, 2631-2641.

---

Referent  
(Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei)

---

Korreferent  
(Prof. Dr. Markus Biesalski)

---

## 10.4. Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen

Sebastian Schöttner

Darmstadt,

Im Folgenden ist aufgelistet, mit welchem Anteil ich an den Veröffentlichungen beteiligt war.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 75 % (Konzeptionierung, Synthese, Analytik (NMR, GPC, REM, TEM, DSC, TGA, TEM, Postfunktionalisierung, Kontaktwinkel) und Manuskript-Entwurf)

S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei

Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based Amphiphilic Block Copolymers for High Water Flux Membranes and Ceramic Templates, *Macromolecules*, **2016**, 49 (19), 7286-7295.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 75 % (Konzeptionierung, Synthese, Analytik (GPC, NMR, REM, TEM, Wasserfluss, Kontaktwinkel, CV) und Manuskript-Entwurf)

S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei

Ferrocene-Modified Block Copolymers for the Preparation of Smart Porous Membranes, *Polymers*, **2017**, 9 (10), 491.  
(Special Issue: Polymers and Block Copolymers at Interfaces and Surfaces)

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 75 % (Konzeptionierung, Synthese, Analytik (GPC, NMR, Festkörper-NMR, REM, TEM, Fluoreszenz-Spektroskopie, pH-abhängiger Wasserfluss, AFM), Postfunktionalisierung und Manuskript-Entwurf)

S. Schöttner, M. Brodrecht, E. Uhlein, C. Dietz, H. Breitzke, A. Tietze, G. Buntkowsky, M. Gallei

Primary Amine-Containing Block Copolymers for the Preparation of Isoporous Functional Membranes, *Macromolecules* **2019**, 52, 2631-2641.

---

(Sebastian Schöttner)